

RESEARCH OUTPUTS / RÉSULTATS DE RECHERCHE

Génération de nanoparticules d'or par ablation laser excimère en milieu liquide

DERVAUX, JONATHAN

Publication date:
2012

Document Version
le PDF de l'éditeur

[Link to publication](#)

Citation for published version (HARVARD):

DERVAUX, JONATHAN 2012, 'Génération de nanoparticules d'or par ablation laser excimère en milieu liquide', Master, Université de Mons.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Université de Mons

Faculté des sciences

Chimie des Interactions Plasma-Surfaces (ChIPS)

Génération de nanoparticules d'or par ablation laser excimère en milieu liquide

Jonathan Dervaux

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade académique de master en
sciences chimiques

Promoteur de mémoire :

Professeur R. Snyders

Co-promoteur de mémoire :

Docteur O. Van Overschelde

Année académique 2011 - 2012

Remerciement

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Rony Snyders qui m'a donné l'opportunité de réaliser mon mémoire dans son service. Je le remercie également pour ses nombreux conseils qui m'ont aiguillé tout au long de ce travail.

Je remercie chaleureusement le Docteur Olivier Van Overschelde avec qui j'ai eu la chance de travailler durant cette année. Il m'a inculqué son esprit scientifique à d'innombrables reprises en n'hésitant pas à partager ses connaissances et son savoir-faire en divers domaines. Je le remercie pour sa disponibilité et sa bonne humeur constante.

Je remercie toutes les personnes du service ChIPS et de Materia Nova qui m'ont accueilli et qui créent, au quotidien, une bonne ambiance au sein du service. Je remercie tout particulièrement Yoann de m'avoir formé au TEM, Alison pour ses nombreux conseils concernant le spectrophotomètre, Aurore et Jonathan pour les innombrables transferts imprimantes, ainsi que Maria et Philippe pour tout ce qu'ils m'ont apporté durant mon cursus...

Merci aussi au service des matériaux nouveaux de m'avoir donné la possibilité, lors du premier trimestre, d'effectuer des mesures de spectroscopie UV-visible ainsi qu'au service de chimie générale, organique et biomédicale de m'avoir donné l'occasion de faire des mesures de spectroscopie infrarouge.

Je remercie Cécile Motte de m'avoir donné le libre accès au nanosizer de la Faculté Polytechnique de Mons et de m'avoir épaulé lors des mesures.

Je remercie Maurice Pichon d'avoir passé un temps certain à la relecture du texte.

Finalement, je tiens à remercier ma famille qui m'a toujours soutenu et encouragé durant mes études. Merci à ma chérie, Sylvie Montante, qui a été présente dans les bons comme dans les mauvais moments. Enfin, merci à mes amis sur lesquels je peux compter depuis toujours !

Résumé et mots-clés

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier la synthèse de nanoparticules d'or par ablation laser en milieu liquide à l'aide d'un laser excimère KrF. L'approche envisagée se distingue de l'état de l'art de par la longueur d'onde (248 nm) de notre laser éloignée de celle généralement utilisée, ~520 nm, proche de la longueur d'onde de résonance plasmon des nanoparticules d'or.

Dans une première partie visant à mettre en évidence les mécanismes impliqués lors du phénomène d'ablation, nous avons montré que la puissance laser utilisée devait être gérée de manière précise. En effet, pour des puissances trop élevées, le rendement du procédé est fortement affecté par écrantage du rayonnement laser provoqué par la bulle de cavitation apparaissant lors de l'ablation à l'interface métal-liquide.

L'ajout de ligands et de surfactants en solution a ensuite été exploré avec pour objectif de diminuer la distribution de taille et d'augmenter la stabilité des solutions de nanoparticules. Il a été montré que quel que soit le stabilisant utilisé, celui-ci (i) permettait la génération de particules de très petites tailles (2-3 nm) possédant une distribution plus fine et (ii) provoquait, pour des concentrations trop élevées, une augmentation de l'effet d'écrantage par stabilisation des bulles générées lors de l'évaporation du solvant à l'interface métal-liquide.

Nanoparticules d'or – Laser – Ablation – Agent stabilisant – Milieu liquide

Table des matières

INTRODUCTION 6

CHAPITRE 1 : CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES ET THÉORIQUES10

1. Généralités sur les nanoparticules.....	10
1.1. Du solide à l'atome	10
1.1.1. Effets de surface.....	10
1.1.2. Confinement électronique.....	12
1.1.3. Résonance plasmon de surface.....	13
1.2. Les nanoparticules d'or dans notre monde.....	17
1.2.1. Application biologique.....	17
1.2.2. Application physique.....	18
1.2.3. Application chimique	19
1.3. Méthode de production conventionnelles	20
1.3.1. Synthèse par réduction chimique.....	21
1.3.2. Synthèse sonochimique.....	21
1.3.3. Synthèse électrochimique.....	22
1.3.4. Synthèse photochimique.....	23
2. Génération de nanoparticules par laser	24
2.1. Synthèse photophysique	24
2.2. Principes généraux de l'ablation laser.....	25
2.3. Formation et croissance des nanoparticules en milieu liquide.....	27
2.4. Effet des agents stabilisants.....	28
2.5. Photofragmentation	30
3. Motivation, objectif et stratégie expérimentale	31

CHAPITRE 2 : DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.....34

1. Dispositif laser.....	34
1.1. Introduction.....	34
1.2. Le laser à excimère	35
1.2.1. Généralités	35
1.2.2. Le milieu actif	35
1.2.3. Description du laser utilisé.....	37
2. Protocole expérimental.....	40
3. Caractérisation des nanoparticules	41
3.1. Spectroscopie UV-visible	41
3.2. Microscopie électronique en transmission.....	42

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	45
1. Interprétation des spectres d'absorption	45
2. Etude des mécanismes d'ablation dans les liquides.....	46
2.1. Ablation laser dans l'éthanol	46
2.1.1. Evolution de l'absorption avec F fixé et N variable	46
2.1.2. Evolution de l'absorption avec N fixé et F variable	48
2.1.3. Mécanismes à l'origine de l'effet négatif.....	49
2.2. Ablation laser dans l'eau	53
2.2.1. Introduction	53
2.2.2. Evolution de l'absorption avec F fixé et N variable	54
2.2.3. Evolution de l'absorption avec N fixé et F variable	55
2.2.4. Comparaison de l'effet négatif	55
2.3. Morphologie des nanoparticules.....	56
2.4. Conclusion.....	58
3. Effet des stabilisants.....	59
3.1. Introduction.....	59
3.2. Ligands.....	61
3.2.1. 1-octanethiol.....	61
3.2.2. Acide 3-mercaptopropionique.....	67
3.3. Surfactants	73
3.3.1. CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium)	73
3.3.2. SDS (dodécylsulfate de sodium).....	75
3.4. Conclusion.....	77
CHAPITRE 4 : CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	78
ANNEXES.....	81
Annexe 1.....	81
Annexe 2.....	82
Annexe 3.....	84
Annexe 4.....	85
Annexe 5.....	86
BIBLIOGRAPHIE	88

Introduction

L'or a, depuis toujours, fasciné les hommes. Son aspect jaune et brillant (« solaire »), sa rareté et sa maniabilité en ont fait un objet de convoitises. L'Histoire, de l'Antiquité jusqu'à nos jours, est marquée par sa présence et sa valeur, y compris symbolique et religieuse. C'est ainsi que, sous diverses formes, on l'a utilisé, par exemple, pour colorer les verres et les vitraux comme ceux de la cathédrale de Chartres. Dans cet ordre d'idées, une des pièces les plus connues est la coupe de Lycurgus datant du IV^e siècle après JC (figure 1.1). On sait aujourd'hui que le verre qui la compose contient des nanoparticules d'or et d'argent, ce qui lui confère la caractéristique particulière d'être verte quand elle est éclairée en réflexion et d'être rouge quand elle est éclairée en transmission.



Figure 1.1 : Coupe de Lycurgus. A gauche éclairée en réflexion et à droite en transmission.

C'est en 1857 que Michael Faraday synthétise la première solution de nanoparticules d'or pur [1]. Il énonce alors de manière empirique comment les nanoparticules métalliques modifient la couleur des vitraux. Il faut attendre 1908 pour que G. Mie et P. Lilienfeld élaborent une théorie qui explique la couleur des vitraux en fonction de la taille des nanoparticules [2]. Aujourd'hui, les nanoparticules d'or sont toujours utilisées pour colorer certains verres. La fameuse couleur rubis de la collection Vega de Baccarat a été obtenue grâce à l'incorporation de nanoparticules d'or dans le verre (figure 1.2).



Figure 1.2 : Verres de couleur dite « rubis » de la collection Véga chez Baccarat, couleur obtenue par incorporation de nanoparticules d'or dans la matrice vitreuse.

La communauté scientifique a réellement commencé à étudier les nanotechnologies dans leur ensemble à partir du discours visionnaire de Feynman «There is plenty of room at the bottom» en 1959. Depuis, l'attrait envers les nanotechnologies et les nanomatériaux est toujours grandissant. Le développement de nouvelles techniques d'analyse, comme la microscopie électronique et la microscopie à force atomique permettant de sonder la matière à des distances de l'ordre du nanomètre, a entraîné des avancées importantes comme la visualisation et même le déplacement d'atomes et de molécules à ces échelles. [3]

Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules sont différentes de celles de leurs équivalents massifs. Par exemple, les nanoparticules de métaux nobles exhibent une forte bande d'absorption dans le domaine visible. D'autre part, leur importante surface de contact les rend également beaucoup plus réactives. Ces propriétés originales changent en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules.

En outre, dans une approche plus appliquée, il est possible de construire des dispositifs fonctionnels en se servant de ces objets nanométriques comme d'autant de briques élémentaires et en les organisant sur des échelles plus grandes. Ces dispositifs pourraient avoir de multiples applications dans des domaines aussi divers que l'analyse biologique, le photovoltaïque, l'électronique, la catalyse... C'est pourquoi, le marché des nanotechnologies est devenu très important depuis le début des années 90. C'est à cette époque qu'on a pris conscience du potentiel des nanoparticules dans des secteurs aussi divers que les nanomatériaux, l'électronique et la pharmaceutique (figure 1.3). [4]

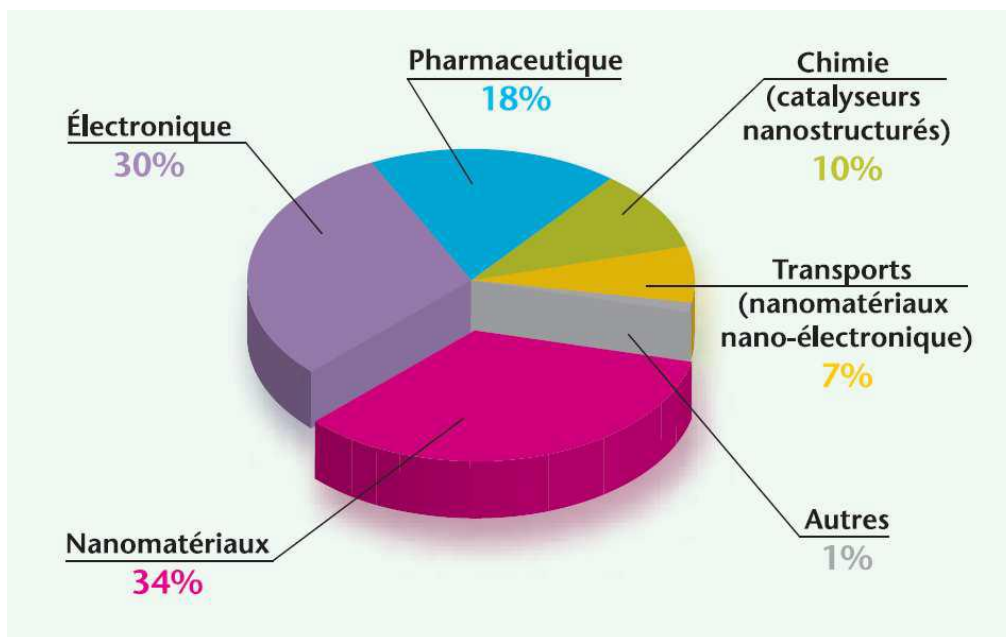


Figure 1.3 : Répartition de l'impact économique global des nanotechnologies en 2010, (INERIS).

Ces enjeux aussi bien fondamentaux qu'appliqués ont généré un nombre de publications progressant de façon exponentielle ces dernières années.

Dans ce contexte, la synthèse contrôlée de nanoparticules est un objectif important. Aujourd'hui, de nombreux matériaux peuvent être obtenus à l'état nanométrique par différentes voies de synthèse. Encore faut-il une bonne caractérisation des nanoparticules produites, car, dans la grande majorité des cas, les applications demandent des particules de tailles, de formes et de composition très précises. Les techniques couramment utilisées pour déterminer ces différents paramètres sont la microscopie électronique à transmission (TEM), la spectroscopie UV-visible ainsi que la diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering DLS).

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier le cas particulier des nanoparticules d'or générées par ablation laser en milieu liquide. Dans le premier chapitre, nous allons d'abord décrire les principales caractéristiques des nanoparticules. Nous verrons aussi l'intérêt des nanoparticules d'or et différents modes de production des nanoparticules métalliques. Il existe un grand nombre de moyens de production divisés en deux approches : (i) la croissance d'agrégats métalliques à partir de précurseurs chimiques et (ii) la subdivision mécanique de métaux massifs [5]. Nous développerons quelques techniques couramment utilisées qui ne représentent pas une liste exhaustive. Ensuite, nous détaillerons la technique que nous avons utilisée : l'ablation laser en milieu liquide. Ce choix a été guidé par les nombreux avantages que présente cette technique : rapidité, flexibilité, simplicité de mise en œuvre et pureté des nanoparticules synthétisées [6].

C'est dans le deuxième chapitre que le matériel utilisé pour la production et l'analyse des nanoparticules ainsi que la méthode de préparation des échantillons sont décrits.

Les résultats sont présentés dans le chapitre trois. Les différents paramètres laser, ainsi que différents solvants, ont fait l'objet d'une étude systématique pour connaître leurs effets sur la synthèse de nanoparticules. Cette étude fait ensuite l'objet d'une discussion approfondie. L'ajout de ligands et de surfactants en solution a ensuite été exploré avec comme objectif de diminuer la distribution de taille et d'augmenter la stabilité des solutions de nanoparticules.

Pour terminer, nous concluons sur la faisabilité de la méthode de synthèse et l'efficacité des agents stabilisants.

Chapitre 1 : Considérations générales et théoriques

1. Généralités sur les nanoparticules

1.1. Du solide à l'atome

Le comportement de la matière à l'échelle nanométrique est différent de celui que nous rencontrons à notre échelle. Lorsque l'on passe de l'étude macroscopique d'un matériau à son étude microscopique (quelques microns), parallèlement au changement d'échelle, on observe une inversion des phénomènes dominants, comme, par exemple, les phénomènes de surface négligeables à l'échelle macroscopique qui deviennent prépondérants à l'échelle du micromètre. A l'échelle nanométrique, une autre limite est atteinte, faisant apparaître des phénomènes de confinement électronique couplés aux effets de surface qui ont pour effet de modifier radicalement les propriétés de la matière.

1.1.1. Effets de surface

Mettons d'abord en évidence les phénomènes de surface. Considérons un matériau solide homogène de forme compacte et de dimension macroscopique (de l'ordre du millimètre). L'essentiel de ses propriétés sera relié à sa composition chimique et à sa structure cristalline. Leur étude est le champ d'investigation traditionnel de la physique et de la chimie. Pour un objet de cette taille, les atomes de surface sont en proportions négligeables et, par conséquent, ils joueront un rôle non significatif sur les propriétés massiques du matériau. Notons cependant, que les atomes de surface interviendront de façon dominante dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son milieu environnant.

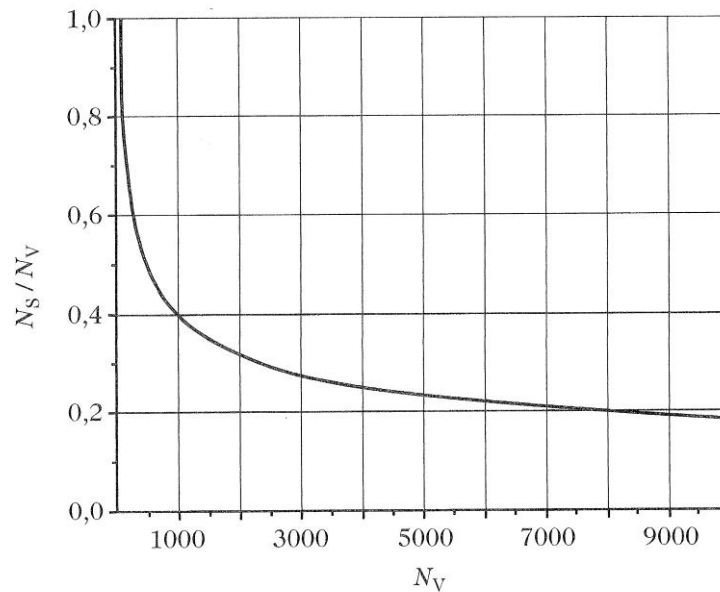


Figure 1.4 : Evolution du rapport nombre d'atomes de surface N_s / nombre d'atomes du volume N_v en fonction du nombre d'atomes total en considérant une particule sphérique.

Lorsque l'on diminue la taille de l'objet pour arriver dans la gamme nanométrique (<10 nm), on constate, comme indiqué sur la figure 1.4, que la proportion d'atomes de surface n'est plus du tout négligeable : ainsi à 5 nm (~ 8000 atomes), cette proportion est d'environ 20 % et à 2 nm (~ 500 atomes) elle est de 50 %. On peut estimer cette proportion pour les métaux de transition à partir de l'équation 1 valable pour $R > 1$ nm.

$$\frac{N_S}{N_V} \approx \frac{R}{2} \quad \text{eq. 1}$$

R est le rayon exprimé en nm. N_s et N_v sont respectivement le nombre d'atome de surface et de volume. Cette loi empirique donne une proportion d'atomes de surface de 100% pour une taille de 1 nm.

En effet, la réactivité d'un matériau dépend de sa surface développée et est une fonction croissante de sa surface. Le fait qu'une grande partie des atomes se trouve à la surface de l'objet modifie ses propriétés. En réduisant la taille des matériaux, on augmente considérablement la surface susceptible de réagir avec le milieu environnant. On comprend alors pourquoi la réactivité d'un même matériau pour une même quantité peut complètement changer, quand on passe de sa forme massique à sa forme nanométrique. L'augmentation de la réactivité des matériaux à l'échelle

nanométrie est une de leurs propriétés remarquables à l'origine de beaucoup de leurs applications. [2]

1.1.2. Confinement électronique

La physique des agrégats ou nanoparticules a un statut intermédiaire entre la physique atomique et moléculaire et celle de la matière condensée. En effet, les propriétés des nanoparticules établissent une passerelle entre les propriétés des atomes isolés ou des petites molécules et les propriétés de la matière condensée. Cela permet de suivre leur évolution avec le nombre de constituants, de quelques unités à la centaine de milliers d'atomes. Cette préoccupation concerne l'ensemble des propriétés qui sont elles-mêmes définies, directement ou indirectement, par la structure électronique au travers de l'interaction complexe résultant des forces électrostatiques, éventuellement électromagnétiques, entre noyaux atomiques et électrons. La structure électronique donne ainsi naissance aux différents types de liaison chimique et assure la stabilité des édifices.

L'évolution des propriétés avec la taille n'est pas monotone. En descendant en taille, les propriétés présentent d'abord une évolution continue liée à l'importance croissante de la surface, comme explicité plus haut, sans changement qualitatif de la structure électronique. En deçà d'un seuil critique, les propriétés sont susceptibles de changer dans le volume, affectant l'agrégat dans sa globalité. Lorsque l'on diminue encore le nombre d'atomes, on finit par rencontrer un régime où les propriétés se reconstruisent à chaque taille : un comportement discret se superpose aux lois d'échelles. C'est le domaine caractérisé par les effets de taille finie. Les lois d'échelles permettent de comprendre comment le comportement de la matière nanoscopique diffère de celui que nous connaissons à l'échelle macroscopique en examinant comment les propriétés de la matière évoluent lorsque l'on passe progressivement de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique. Ces changements de propriété relèvent aussi bien de la mécanique des fluides, de l'électromagnétisme, de la thermodynamique et de l'optique [3].

Les effets de taille finie sont dus, d'une part, au caractère discret de la structure atomique qui doit être prise en compte explicitement, d'autre part, à la nature quantique des électrons qui assurent la liaison chimique. Aux petites tailles, propriétés électroniques et géométriques peuvent devenir fortement interdépendantes. Une perturbation extérieure (champ électrique ou magnétique) ou un environnement (solvant, matrice) peut également fortement perturber ou même déterminer les propriétés du système. Enfin, les niveaux d'énergie, qui se regroupent en bandes dans les solides périodiques, deviennent discrets dans les systèmes confinés (figure 1.5). Ainsi, les petits agrégats métalliques ont toujours un gap fini entre le dernier niveau occupé (HOMO) et le premier niveau vide (LUMO).

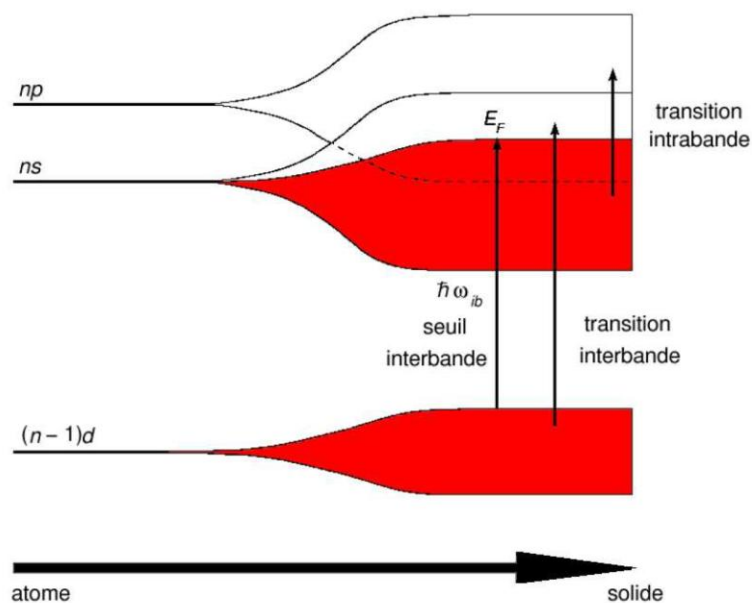


Figure 1.5 : Variation schématique de la structure des niveaux électroniques s et p de l'atome au solide.

1.1.3. Résonance plasmon de surface

Ce confinement a aussi pour conséquence une modification des propriétés optiques. Les couleurs vives et variables qui sont obtenues en dispersant des composés métalliques dans une matrice de verre peuvent être expliquées par ces nouvelles propriétés optiques. Elles sont une conséquence de l'apparition d'une résonance dans le spectre d'absorption des nanoparticules : la résonance plasmon de surface. Ses caractéristiques – position et largeur spectrales, sensibilité à la polarisation de la lumière – dépendent non seulement des propriétés intrinsèques des nano-objets (composition, structure, taille, forme), mais également de leur environnement et de leur état de surface (chimisorption, physisorption) ce qui empêche la comparaison des spectres d'absorption provenant de solutions de nature différente. Dans le cas des métaux nobles, la bande d'absorption se situe dans la gamme visible du spectre, dans le bleu autour de 400 nm pour l'argent et dans le vert autour de 520 nm pour l'or. Elle est responsable des colorations, respectivement, jaune et rouge du matériau dans lequel les nanoparticules ont été incluses. (voir figure 1.2)

Outre ces applications décoratives, la possibilité de modifier les propriétés optiques des nanomatériaux et, éventuellement, de les contrôler existe. Elle permet de répondre à des fonctions spécifiques, en changeant leurs caractéristiques ou leur environnement, justifiant ainsi le très large intérêt qu'ils suscitent actuellement. L'impact de ces nouveaux matériaux dans le domaine de la photonique, déjà important, n'en est encore qu'à son début et recouvre de nombreux aspects

(optique linéaire et non linéaire, polariseurs, capteurs solaires, nano-optique, exaltation locale du champ électromagnétique, marquage moléculaire en biologie).

La description théorique de ce phénomène de résonance a été réalisée par Mie au début du XXe siècle dans le cas d'inclusions sphériques de taille quelconque dispersées dans un milieu diélectrique [2]. Pour des tailles suffisamment faibles par rapport à la longueur d'onde optique ($R \leq \lambda/10$), ce phénomène peut être plus simplement décrit dans l'approximation quasi statique. Son origine physique peut, en fait, être reliée à un effet de champ électrique local.

En effet, lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que sa taille, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ et oscillent collectivement en phase (figure 1.6). Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance plasmon de surface.

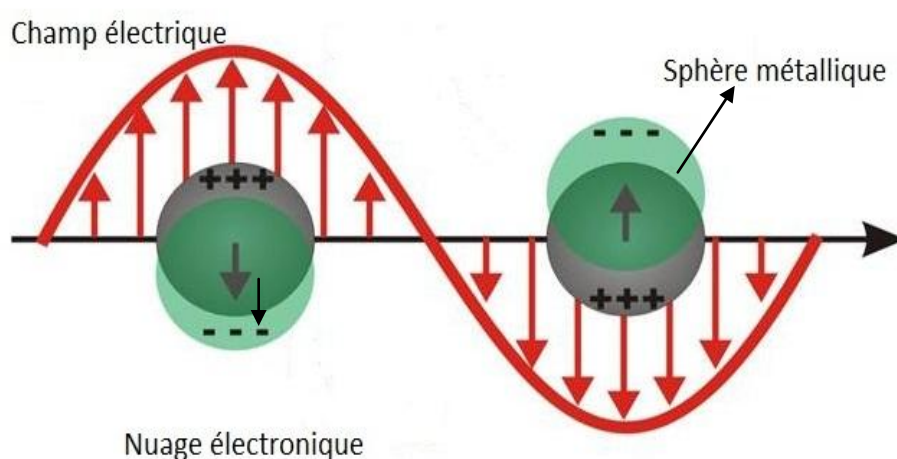


Figure 1.6 : Oscillation des électrons de surface de nanoparticules sphériques soumises à un champ électrique.

Ces oscillations sont à l'origine des effets optiques observés. Différents modes de résonance des électrons de surface sont possibles et ils dépendent de la morphologie des particules, en plus de leur composition. Ces modes de résonance vont alors moduler l'absorption de la lumière incidente et, donc, permettre de contrôler les variations de couleurs liées à la présence des nanoparticules.

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composeront la bande plasmon. Par exemple, pour une géométrie sphérique, il existe un seul mode propre de résonance. Il n'y aura donc qu'une fréquence de résonance associée.

Pour une forme ellipsoïdale, il existe deux modes de résonance des électrons dus à l'existence de deux axes de symétrie. La bande plasmon est alors composée de deux bandes d'absorption dont les positions correspondent aux fréquences d'oscillation du mode transverse et du mode longitudinal (figure 1.7). [7][8]

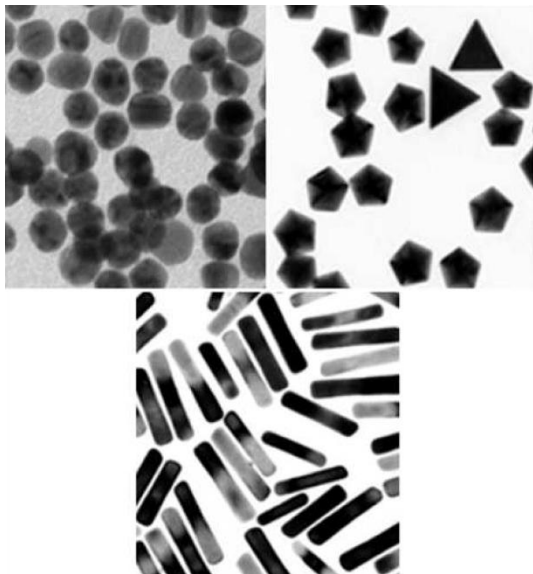
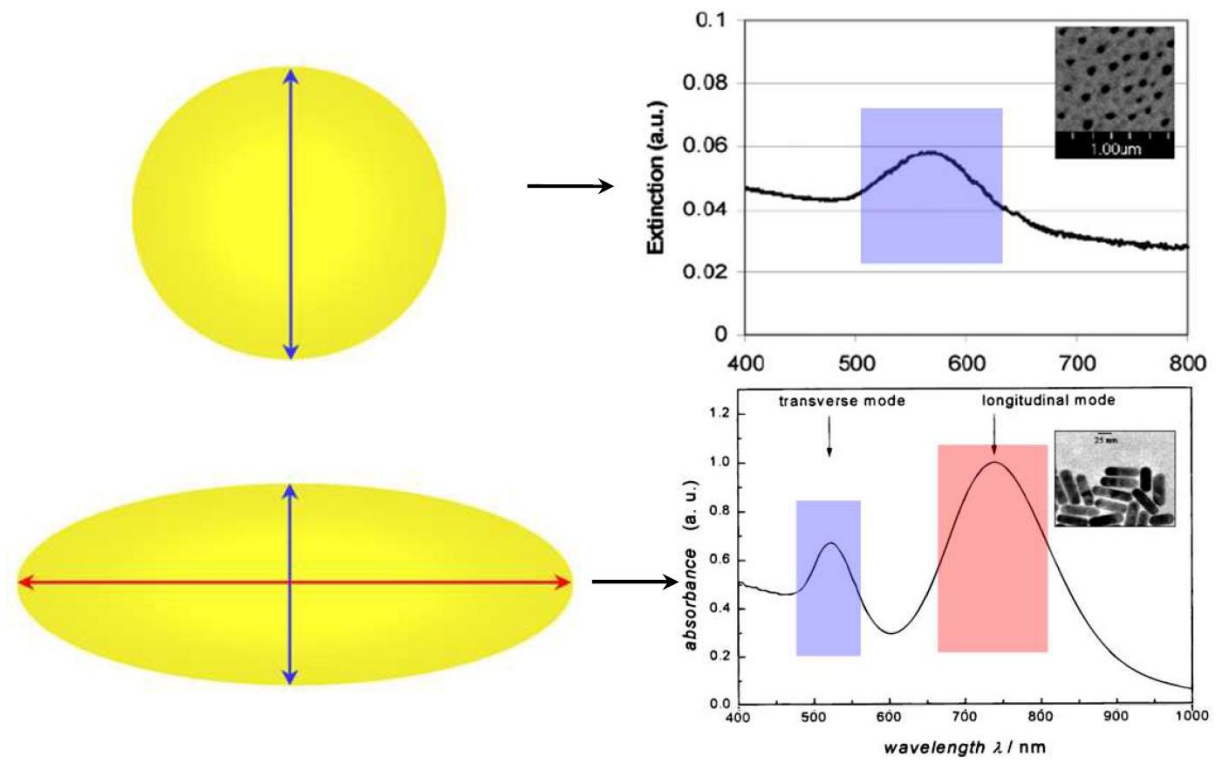


Image par microscopie électronique à transmission de nanoparticules métalliques de géométrie diverses.

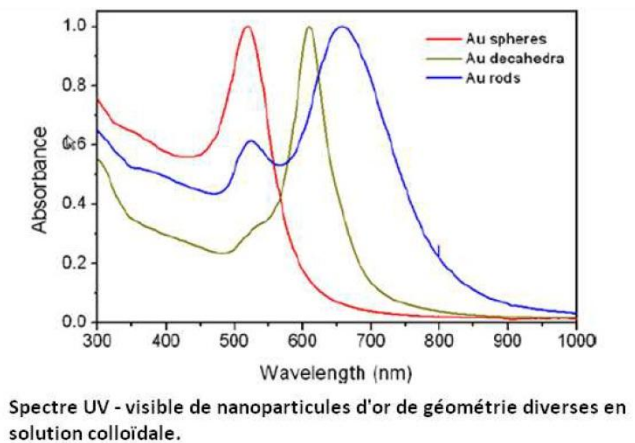


Figure 1.7 : Bande plasmon et géométrie des nanoparticules. [7][8]

La position de la résonance plasmon est déterminée par les dimensions des nanoparticules. Il s'agit donc, de faire correspondre une bande de résonance dans le spectre d'absorption avec la forme géométrique de la particule dont elle est issue.

La position du maximum de la bande plasmon dépend de la dimension moyenne des nanoparticules et la largeur de la bande plasmon dépend de leur dispersion en taille comme représenté à la figure 1.8.

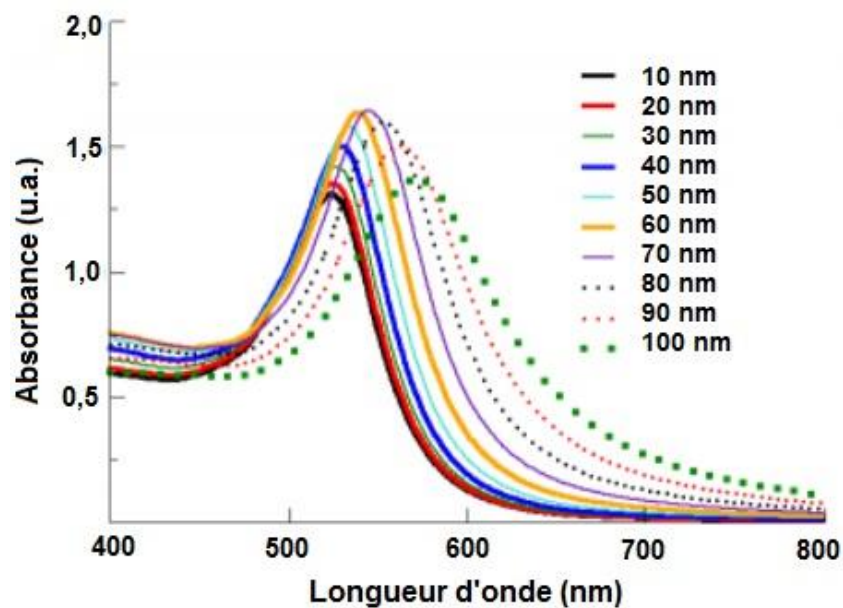


Figure 1.8 : Dépendance de la position et l'intensité de la bande plasmon en fonction de la taille des nanoparticules pour une même concentration (0,05 mg/ml). [9]

On remarque, que, plus la taille des nanoparticules est petite, plus le maximum de la bande plasmon est déplacé vers le bleu. Les nanoparticules possédant un diamètre de 60 à 70 nm présentent une densité optique supérieure aux autres nanoparticules. [9] De plus, en dessous de 2 nm, on n'observe plus de plasmon, car, en dessous de 2 nm la surface est trop réduite pour qu'un plasmon puisse être généré.

Par ailleurs, la largeur de la bande plasmon est, quant à elle, fonction de la dispersion en taille et en forme des nanoparticules. En effet, la diversité de forme engendre autant de résonances

qu'il existe de formes. La mesure du spectre d'absorption étant le signal moyen de l'échantillon, plus la dispersion sera grande au sein de l'échantillon, plus la bande plasmon sera large.

Nous venons de mettre en évidence les effets de surface et de confinement électronique qui caractérisent les nanoparticules. De ces aspects généraux, mais typiques aux nanoparticules, découlent leurs propriétés optiques et leur réactivité remarquables. Ceci est notamment vrai pour les nanoparticules de métaux nobles qui présentent une bande de résonance plasmon dans le domaine visible. Dans la partie suivante, nous allons décrire comment ces propriétés peuvent être exploitées dans le cadre d'applications diverses. Nous nous focaliserons exclusivement sur les nanoparticules d'or qui sont l'objet de ce travail.

1.2. Les nanoparticules d'or dans notre monde

Les applications potentielles des nanoparticules d'or reposent sur leurs propriétés d'adsorption de thiols et d'amines qui permettent de les fonctionnaliser en greffant, via ces fonctions, des molécules biologiques, telles que des anticorps et des antigènes. Leur biocompatibilité et non cytotoxicité font d'elles de bonnes candidates pour des applications biomédicales. De plus, la bande de résonance plasmon qui engendre des effets thermiques et optiques ainsi que leur réactivité exacerbée et catalytique peut mener à de nombreuses applications dans divers domaines.

1.2.1. Application biologique

C'est dans les années cinquante que l'on a découvert que les particules d'or pouvaient interagir avec des protéines sans altérer leurs propriétés ouvrant ainsi la voie à des applications en biologie. Depuis, les nanoparticules d'or sont utilisées en biologie pour l'imagerie et pour le diagnostic. Elles peuvent aussi transporter des substances actives (médicaments) vers des cibles pathogènes. De plus, du fait de leurs propriétés de résonance plasmon et photothermiques, elles présentent un potentiel dans le domaine de la thérapie. [10]

Les thérapies développées à partir de nanoparticules d'or sont basées à la fois sur la reconnaissance des cellules pathogènes et sur l'absorption d'énergie lumineuse à la fréquence de résonance plasmon qui est ensuite convertie en chaleur. Les cellules pathogènes (cellules infectées par des virus, cellules tumorales) se caractérisent par un certain nombre d'altérations de l'ADN et du profil protéomique (protéines à la surface de la cellule), qui peuvent conduire à la surexpression d'antigènes. Il existe des anticorps spécifiques capables de reconnaître ces antigènes surexprimés. Une des techniques de reconnaissance des cellules cancéreuses est l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées avec ces anticorps via des groupements thiols ou amines. Dans le milieu biologique, ceux-ci peuvent reconnaître les antigènes des cellules pathogènes et permettre ainsi d'immobiliser

les nanoparticules d'or sur ces zones [11]. Dans un deuxième temps, les nanoparticules d'or absorbent l'énergie lumineuse qui leur est envoyée. Le «gaz d'électrons libres» ayant une faible capacité calorifique peut atteindre rapidement de très hautes températures (plusieurs milliers de degrés). Les électrons subissent alors des collisions avec les ions du réseau, ce qui provoque de l'agitation thermique. La température des particules augmente, parfois jusqu'à plusieurs centaines de degrés, transmettant la chaleur au milieu. Des impulsions d'énergie de l'ordre de la femto (10^{-15}) à la nanoseconde (10^{-9}) peuvent suffire à provoquer cet effet photo-thermique. Les particules d'or jouent alors le rôle de nano-émetteur thermique, permettant, par exemple, d'échauffer très localement des cellules malades et de les détruire. [12]

1.2.2. Application physique

Quand une onde lumineuse est très intense (faisceau laser par exemple) elle provoque des réponses optiques non linéaires de la matière. Ainsi, les longueurs d'onde réémises par un matériau peuvent être modifiées : ce sont des sous-multiples de la longueur d'onde incidente (et des multiples de la fréquence incidente). Par exemple, si l'on cherche à détecter la deuxième harmonique par rapport à la fréquence incidente, on mesure des effets non linéaires d'ordre 2. On peut ensuite s'intéresser à des effets non linéaires d'ordre 3, 4 etc.

L'absorption d'énergie lumineuse par des nanoparticules d'or dispersées dans un milieu diélectrique (matériaux isolants) génère en plus des effets thermiques, des effets optiques linéaires et non linéaires. L'ensemble de ces effets s'influence.

L'apport des nanoparticules vis-à-vis des effets non linéaires réside dans les très forts champs électriques locaux qui règnent autour d'elles. En effet, la résonance de plasmon excitée par l'onde lumineuse incidente engendre des champs électriques très intenses et localisés dans sa proximité immédiate. Cela renforce les effets non linéaires et semble jouer un rôle important dans le phénomène de diffusion Raman exaltée (Surface Enhanced Raman Scattering). La SERS est une technique fréquemment utilisée pour mesurer le spectre vibrationnel d'espèces de surface. [13]

Par exemple, des nanoparticules d'or dans une matrice de verre présentent des indices de réfraction et d'absorption qui dépendent de l'intensité de la lumière (effet non linéaire d'ordre 3) sachant que la réponse non linéaire de la silice est de six ordres de grandeur plus faible que celle de l'or. Par conséquent, la réponse non linéaire d'une matrice transparente de silice contenant des nanoparticules d'or est principalement due à l'or. Cette propriété pourrait donner lieu à des applications pour des opérations de routage de signaux des télécommunications transportant des informations sous forme d'un codage binaire. En effet, le changement d'indice de réfraction d'une matrice de silice contenant des nanoparticules d'or – elles résultent d'une excitation infrarouge de

courte durée (de l'ordre de la picoseconde) et intense à la fréquence de résonance plasmon des particules d'or – permet de modifier le trajet d'un signal optique. L'intérêt de ce dispositif serait sa rapidité par rapport aux dispositifs actuels (de l'ordre de la nanoseconde) qui nécessitent la conversion du signal optique en signal électronique pour permettre cet aigüillage. [14]

Les propriétés de résonance plasmon de l'or font partie intégrante de la plasmonique, une nouvelle discipline qui étudie le guidage de la lumière à l'échelle nanométrique (inférieur à la longueur d'onde de l'onde électromagnétique transportant l'information). La plasmonique pourrait contribuer à l'élaboration d'un nouveau concept d'ordinateur, plus rapide (à la vitesse de la lumière) et miniaturisé. Le principe est le suivant : une onde électromagnétique transportant l'information provoque la résonance plasmon d'une nanoparticule d'or ; le champ électromagnétique intense local se transmet, de proche en proche, aux autres particules disposées en chaîne sur une surface, en conduisant l'information. Les particules d'or jouent le rôle de nano-émetteurs électromagnétiques. [15]

1.2.3. Application chimique

Contrairement aux autres métaux, l'or a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif. Un certain nombre de travaux publiés dans les années 70 ne révélaient qu'une modeste activité pour des réactions d'hydrogénation. C'est en 1987 que le groupe d'Haruta au Japon découvrit les propriétés catalytiques tout à fait remarquables de l'or dans la réaction d'oxydation du CO ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) à basse température, entre 25 et -70 °C, réaction qu'aucun autre métal n'est capable de catalyser dans ces conditions. [16]

La clé de cette découverte fut la capacité de ce groupe à préparer des nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm et supportées sur des oxydes réductibles (TiO_2 , Fe_2O_3). En dépit de l'apparente simplicité de cette réaction, son mécanisme sur les catalyseurs à l'or reste encore sujet à controverse. L'existence du couple nanoparticule d'or-support oxyde semble être un pré-requis pour que la réaction puisse avoir lieu. Cependant, s'il est certain que le CO peut s'adsorber sur les sites de basse coordination des particules d'or, en revanche, l'adsorption du dioxygène est beaucoup plus incertaine. [16]

Un certain nombre d'applications potentielles des nanoparticules d'or pour la catalyse dérive directement de la réaction d'oxydation du CO. L'élimination du CO résiduel, présent dans l'hydrogène produit par reformage catalytique d'hydrocarbures et destiné à alimenter les piles à combustible, est un enjeu important, puisque des teneurs en CO aussi basses que 10 ppm empoisonnent irréversiblement l'anode en platine de la pile. Des catalyseurs à base d'or pourraient permettre d'abaisser la teneur en CO. Ce pourrait être le rôle de deux réactions d'oxydation réalisées en

présence d'excès d'hydrogène, à des températures de réaction proches de celles de fonctionnement de la pile (80 °C):

1° la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gas shift : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Il a été montré que cette réaction est possible avec des catalyseurs à l'or supporté sur TiO_2 , ZrO_2 ou Fe_2O_3 à plus basse température (<200 °C) plutôt qu'avec des catalyseurs commerciaux au Ni (600 °C) ou au Cu (300 °C) ;

2° la réaction d'oxydation de CO par O_2 . L'enjeu est d'oxyder sélectivement le CO sans oxyder l'hydrogène. Les résultats déjà obtenus sont encourageants : par rapport aux autres métaux nobles, les catalyseurs à l'or supportés sur oxydes permettent d'oxyder à plus basse température et beaucoup plus sélectivement le CO que l'hydrogène.

Un autre exemple d'application de la réaction d'oxydation du CO est lié à la dépollution automobile. Les catalyseurs "trois voies" des pots catalytiques des voitures à essence (oxydation de CO, oxydation des hydrocarbures imbrûlés et réduction des oxydes d'azote) ont démontré leur efficacité pour des températures supérieures à 300 °C. En revanche, ils fonctionnent imparfaitement lors du démarrage à froid des moteurs et sont responsables de 80 % de la pollution automobile. Une solution serait de développer un nouveau catalyseur qui oxyderait, à basse température, le CO et les hydrocarbures imbrûlés ; l'or pourrait satisfaire à ces exigences. Les catalyseurs à base d'or peuvent également être utilisés dans des masques respiratoires individuels de sécurité pour oxyder le CO. [17]

1.3. Méthode de production conventionnelles

Au vu du potentiel des nanoparticules d'or, il est indispensable de développer des méthodes de production adaptées aux besoins industriels. Il existe déjà différentes techniques plus ou moins répandues pour synthétiser ou générer des nanoparticules en quantité. Ces techniques de synthèse de nanoparticules métalliques peuvent être réparties en deux approches distinctes [5] :

- (i) la croissance d'agrégats métalliques à partir de précurseurs chimiques
- (ii) la subdivision de métaux massifs.

Nous allons maintenant passer en revue certaines méthodes de production basées sur la croissance d'agrégats métalliques à partir de précurseurs chimiques en détaillant brièvement leur mécanisme et en citant, le cas échéant, leurs avantages et désavantages. La subdivision de métaux massifs sera détaillée dans la section suivante de ce chapitre.

1.3.1. Synthèse par réduction chimique

La méthode la plus utilisée est la synthèse par réduction chimique. Elle repose principalement sur l'utilisation de trois composants : un précurseur métallique, un agent réducteur et un agent stabilisant. L'agent réducteur apporte les électrons nécessaires à la transformation chimique des précurseurs métalliques ($M^{n+}X$) en atomes métalliques (M^0) (figure 1.9). Pour la grande partie des métaux (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru), le précurseur est normalement un sel métallique. [18]

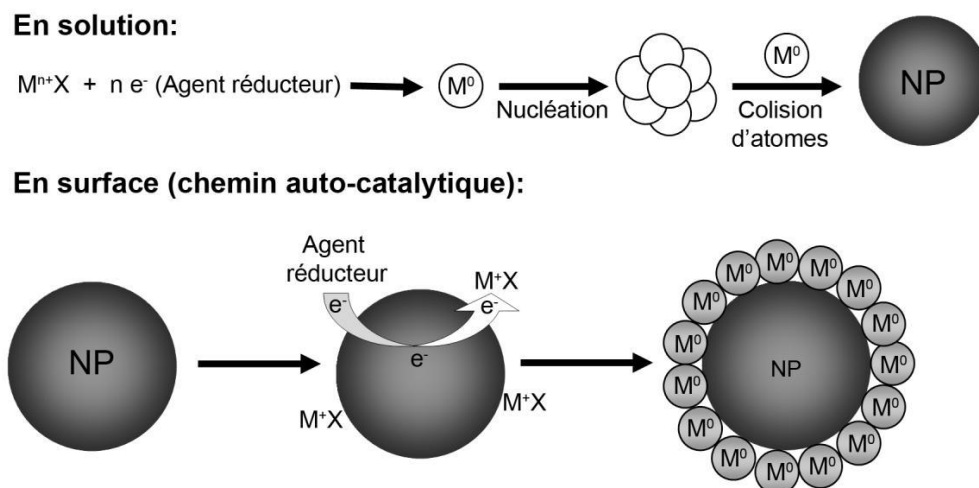


Figure 1.9 : Schématisation de la synthèse de nanoparticules par réduction chimique.

Cette méthode simple de mise en œuvre offre un très bon contrôle sur la taille et sur la forme des nanoparticules produites.

La force principale de cette technique provient notamment du nombre imposant d'agents réducteurs disponibles qui permettent un contrôle très précis du taux de réduction des ions métalliques et, donc, des processus de nucléation et de croissance par le contrôle de la saturation. Pourtant, cette force constitue également la faiblesse de cette approche. En effet, l'utilisation de certains agents réducteurs mène à la formation de sous-produits de réaction qui sont très difficilement éliminés et qui peuvent être nuisibles à certaines applications. De plus, leur utilisation peut parfois conduire à une contamination de la surface par des ions réduisant son activité. [19]

1.3.2. Synthèse sonochimique

La synthèse sonochimique est une technique qui utilise des ondes ultrasoniques ($20 \cdot 10^3$ Hz - $10 \cdot 10^6$ Hz) pour former des radicaux libres capables de réduire un précurseur métallique dans le solvant.

L'onde ultrasonique de grande intensité produit une bulle de cavitation qui provoque des points chauds durant son effondrement. Les taux de chauffage et de refroidissement extrêmement rapides inhibent l'organisation ou la cristallisation et permettent la création d'un grand nombre de structures amorphes. C'est d'ailleurs un des avantages principaux de cette méthode.

Cette méthodologie a été appliquée pour synthétiser des nanoparticules d'un très grand nombre de métaux de transition tels que l'Au, l'Ag, le Pt, le Pd, etc., mais les distributions de taille et de forme sont généralement beaucoup plus larges que celles obtenues par réduction chimique. [20]

1.3.3. Synthèse électrochimique

La synthèse de nanoparticules par électrochimie est utilisée pour préparer un nombre imposant de solutions colloïdales (particules en suspension) aqueuses ou organiques de métaux de transition tels que le Pd, le Ni, le Co, le Fe, le Ti, l'Ag et l'Au. [21] Le procédé est généralement décrit en 6 étapes élémentaires (figure 1.10).

1. Dissolution oxydative de l'anode sacrificielle
2. Migration des ions métalliques vers la cathode
3. Formation d'atomes métalliques zérovalent par réduction à la cathode
4. Formation de particules métalliques par nucléation et croissance
5. Arrêt de la croissance et stabilisation des particules par les agents stabilisants
6. Précipitation des colloïdes

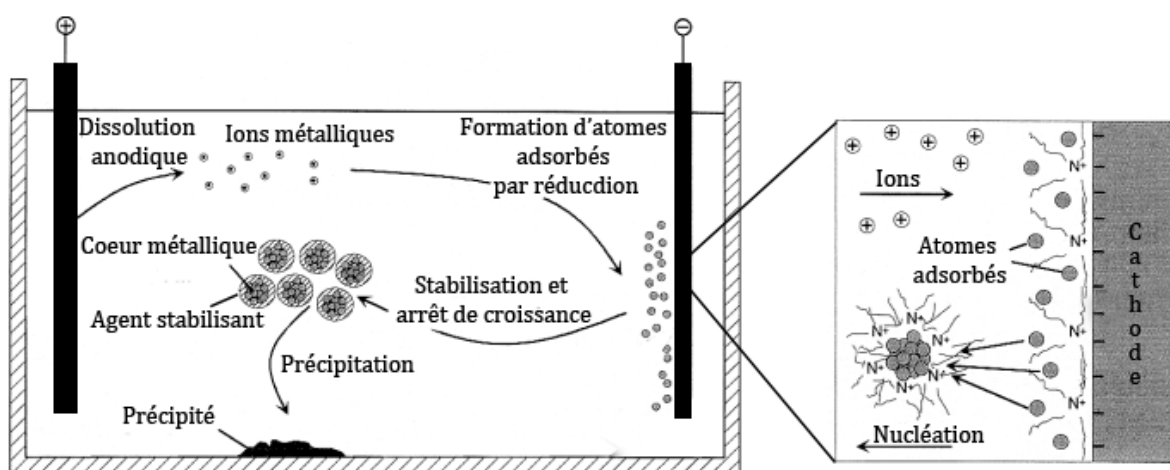


Figure 1.10 : Étapes lors de la synthèse de nanoparticules par électrochimie.

Ce procédé permet la synthèse de nanomatériaux en quantité importante. Par ailleurs, cette approche ne requiert pas l'utilisation d'agents réducteurs qui mènent à la formation de sous-produits de réaction. [22]

1.3.4. Synthèse photochimique

La synthèse de nanoparticules métalliques par photochimie est normalement obtenue par la photoréduction (photolyse) directe d'un précurseur métallique (sel métallique, complexe chimique) ou par la réduction des ions métalliques, ceci par l'entremise d'un agent chimique photosensible (photo-sensibilisations) générant des radicaux libres en solution (figure 1.11). [23]

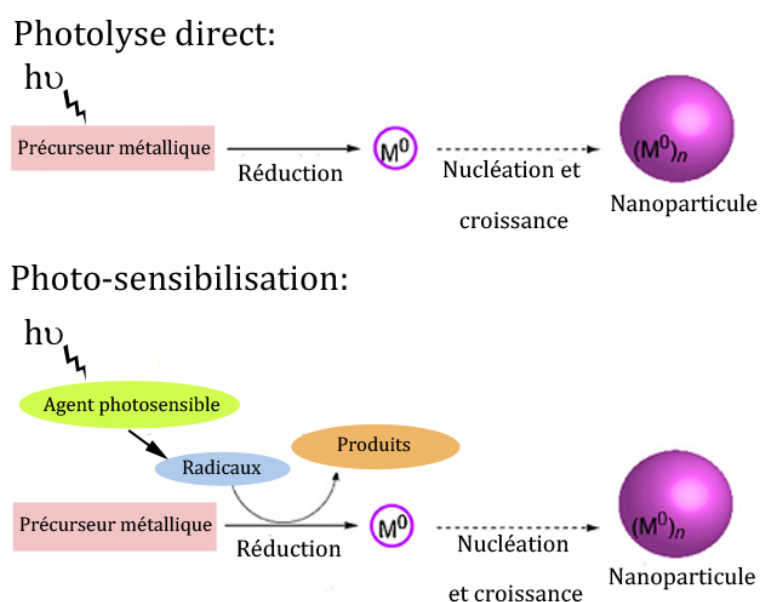


Figure 1.11 : Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie.

Les radiations ionisantes sont généralement produites par des générateurs de rayons X ou de rayons gamma, par des lampes au mercure ou au xénon ou par l'utilisation de lasers émettant dans l'ultraviolet. Un des avantages majeurs de cette technique est la possibilité de créer un grand nombre d'atomes neutres de façon homogène et instantanée durant l'irradiation. Cette condition permet de synthétiser des nanoparticules avec des distributions de taille faible de manière localisée avec une très haute résolution spatiale. Ceci provient du fait que le processus de photoréduction et de synthèse des agents réducteurs peut être contrôlé in situ par la variation des paramètres d'irradiation. Cette méthode est aussi très propre et d'un emploi très diversifié, puisqu'elle permet la synthèse de nanoparticules dans des milieux divers tels que des émulsions, des micelles, des films polymériques, des verres, des cellules, etc. [24]

2. Génération de nanoparticules par laser

2.1.Synthèse photophysique

Contrairement aux autres techniques de synthèses chimiques qui génèrent les nanoparticules à partir de précurseurs moléculaires ou ioniques, la synthèse par ablation laser – enlèvement de matériaux à partir d'un rayonnement lumineux intense – dans les liquides est une approche descendante visant à subdiviser un matériau massif.

Cette méthode consiste à focaliser un laser de haute énergie, généralement pulsé, à la surface d'un solide immergé dans un liquide (figure 1.12). Le liquide choisi étant transparent à la longueur d'onde utilisée, la majeure partie de l'énergie lumineuse est absorbée par le solide et mène à l'éjection de matériaux. La nucléation et la croissance des espèces ablatées conduisent ensuite à la formation de nanoparticules avec des tailles variant suivant les conditions d'ablation.

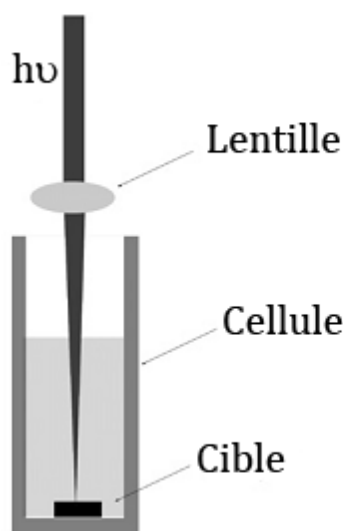


Figure 1.12 : Schémas de synthèse de nanomatériaux par ablation laser en milieu liquide

La synthèse de nanoparticules par ablation laser dans les liquides a initialement été introduite afin de préparer des colloïdes sans contamination de surface [33,34]. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les procédures de synthèses chimiques conventionnelles mènent généralement à la contamination de la surface par des résidus des sels métalliques et des agents réducteurs. Cette contamination pose souvent problème et limite les applications des nanoparticules. Ce problème est généralement réglé par l'ablation laser dans les liquides, puisque les

nanoparticules sont formées directement à partir d'une cible solide pure dans un environnement liquide pur.

Un autre avantage de l'ablation laser en milieu liquide est la possibilité de fonctionnaliser la surface in situ avec un grand nombre de molécules, simplement en ajoutant ces dernières durant le processus d'ablation. Cette approche permet une efficacité de conjugaison supérieure comparativement aux techniques chimiques [25]. Elle permet aussi de contrôler la taille des nanoparticules en faisant varier la concentration et le type d'agent stabilisant en solution.

Cette deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la compréhension de cette technique. Nous expliquerons d'abord les principes généraux de l'ablation laser en milieu gazeux. Ensuite, nous verrons le modèle de formation et de croissance des nanoparticules durant l'ablation laser en milieu liquide. Finalement, nous discuterons brièvement de l'effet d'agents stabilisants.

2.2. Principes généraux de l'ablation laser

L'utilisation d'un laser pour ablater (« creuser ») un matériau solide date du début des années 1960, au moment où les lasers à rubis sont devenus disponibles. Peu après, l'ablation par laser pulsé a été développée. Depuis lors, cette technique est très utilisée en raison de son potentiel dans le traitement des matériaux : préparation de films minces, génération de nanoparticules, nettoyage de surfaces et fabrication de dispositifs microélectroniques, par exemple. La plupart des chercheurs se sont focalisés sur des traitements sous vide ou dans une atmosphère très diluée en gaz.

Une bonne compréhension de l'ablation laser en milieu liquide nécessite d'introduire les processus fondamentaux de l'ablation laser des solides dans un milieu gazeux. Considérons donc les phénomènes inhérents à l'irradiation laser d'une cible solide métallique tels que représentés schématiquement à la figure 1.13.

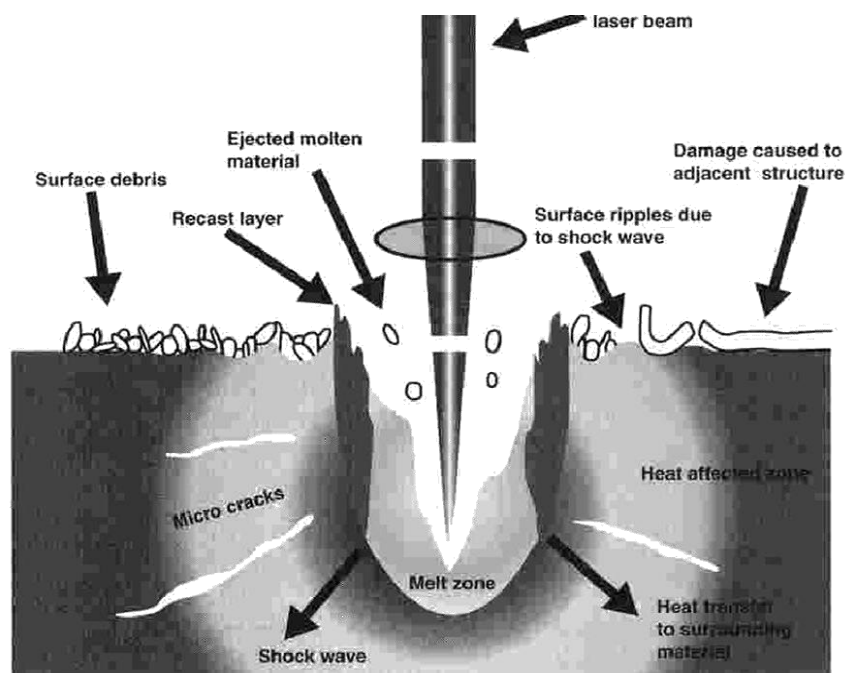


Figure 1.13 : Représentation schématique des phénomènes causés par une irradiation laser

Lorsque le rayon lumineux de haute énergie atteint la surface du solide irradié, il provoque une onde de choc dans le matériau. Cette onde de choc peut engendrer des micro-craquelures dans la masse du solide et des modifications de la structure en surface. Simultanément, l'énergie lumineuse est transmise au matériau par un couplage photon-électron. En effet, le rayonnement électromagnétique incident (ici le faisceau laser) interagit exclusivement avec les électrons, les noyaux étant trop lourds pour répondre aux fréquences élevées de ce rayonnement. L'absorption de la lumière induit donc une excitation électronique, d'états occupés vers des états inoccupés. Dans le cas des métaux, l'absorption se fait via des électrons collectifs, c'est-à-dire non localisés sur un atome donné. Les états excités étant instables, après un stockage temporaire de l'énergie par les électrons libres, le système atomique se désexcite par la combinaison de divers processus, impliquant des électrons, des phonons, des défauts, des impuretés. C'est principalement lors de collisions que les électrons excités par le rayonnement (électrons « chaud ») cèdent leur énergie au réseau. Le résultat final est un chauffage du solide par transfert de cette énergie. L'endroit irradié peut donc entrer en fusion avec évaporation d'atomes et éjection de matières fondues, à condition, bien sûr, que l'énergie apportée soit supérieure au seuil d'ablation. Peu à peu, un cratère va se former et la chaleur diffusera dans le solide. [26]

Durant l'irradiation, un plasma est généré à proximité de la surface. Il est alimenté par les atomes et ions évaporés qui sont très élevés en énergie. L'excitation et l'ionisation du plasma sont principalement le résultat de l'absorption multiphotonique et de l'ionisation induite par l'impulsion

laser. Par conséquent, le plasma contient beaucoup d'atomes neutres, d'ions et d'électrons provenant de la cible solide. L'intense diffusion thermique des espèces dans le plasma peut entraîner des collisions, des agrégations ou la formation de nouvelles molécules.

Après l'impulsion laser, le plasma se refroidit et se condense dans le vide ou dans le gaz ambiant. La condensation du plasma peut s'effectuer de deux manières différentes. L'une d'elles est la condensation du plasma sur un substrat pour former un film mince, ce qui est appelé dépôt par laser pulsé. L'autre est la condensation libre du plasma dans un gaz ambiant pour former des nanoparticules. Dans les deux cas, le gaz ambiant permet la formation de nitrures et d'oxydes, par exemple, s'il est composé respectivement d'azote ou d'oxygène.

Envisageons maintenant les changements que peut entraîner l'ajout d'un liquide confinant pour la génération de nanoparticules.

2.3. Formation et croissance des nanoparticules en milieu liquide par irradiation laser

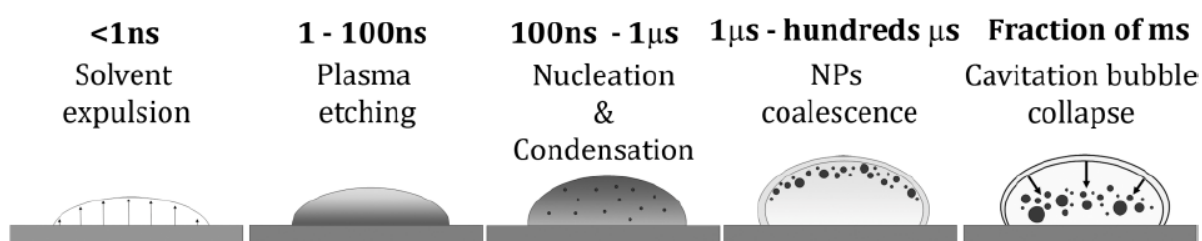


Figure 1.14 : Modèle de croissance des nanoparticules synthétisées par ablation laser en milieu liquide.

Dans un premier temps, l'impulsion laser expulse le liquide à la surface de l'endroit irradié. Ensuite, comme pour l'ablation laser en milieu gazeux, un plasma contenant les espèces ablatées est généré à l'interface, entre la cible solide et le liquide. Puis, contrairement à la libre expansion du plasma généré en milieu gazeux, cette fois, l'expansion du plasma est confinée par le liquide.

L'expansion adiabatique de ce plasma à une vitesse supersonique mène à la formation d'une seconde onde de choc due au confinement. Cette onde qui a lieu dans le liquide conduit à une augmentation supplémentaire de pression et de température du plasma. De plus, ce confinement conduit à une densité d'espèces ablatées extrêmement élevée, de l'ordre de 10^{19} - 10^{21} cm⁻³. Par conséquent, un plasma de haute température, haute pression et haute densité, est ainsi généré à

l'interface liquide-solide. Les espèces ablatées hautement excitées qui forment le plasma restent très près de la surface de la cible à cause du confinement du liquide. Ainsi, durant les premières centaines de nanosecondes, le transfert d'énergie vers la cible est favorisé à cause de la pression extrême du plasma et mène à une seconde ablation due au plasma.

Les espèces ablatées par le laser et le plasma subissent ensuite une forte décroissance en température due à leur expansion et au contact avec le solvant. C'est à cet instant que la nucléation et la croissance par condensation débutent. Une fois que le plasma est moins chaud, la majeure partie des espèces ablatées est compressée dans une couche mince à l'interface entre le plasma et le liquide. C'est à cet endroit que la coalescence des noyaux initiaux débute et mène à la formation des nanoparticules. Il existe de fortes variations en température dans cette couche, ce qui conduit à différents temps de solidification et à un élargissement de la distribution de taille.

Il est aussi à noter que les deux premières phases de croissance, c'est-à-dire la nucléation/condensation et la coalescence, sont accompagnées par la vaporisation de la couche de liquide en contact avec le plasma chaud qui forme une bulle de cavitation. Elles surviennent donc essentiellement à l'intérieur de cette bulle de cavitation et sont amplifiées par la forte pression interne de cette cavité. Cette première croissance ayant lieu dans une phase gazeuse, elle est indépendante de la composition de la solution.

Dans des solutions pures, la croissance par coalescence et par agrégation est accélérée suite à l'augmentation de la température et de la densité survenant lors de l'effondrement de la bulle. En effet, lors de l'effondrement de la bulle de cavitation, il y a création de points chauds de plusieurs milliers de degrés à l'intérieur de celle-ci. Finalement, la croissance par diffusion à l'intérieur de la solution et la croissance résultant de l'interaction entre le matériel ablaté et l'ablation subséquente augmenteront davantage la taille finale. [6]

2.4. Effet des agents stabilisants

Il est possible d'ajouter des agents stabilisants directement dans le liquide confinant pour, à la fois, réguler la taille des nanoparticules et éviter leur agrégation. En effet, il est important de créer artificiellement une répulsion entre les nanoparticules afin de maintenir une bonne dispersion de ces dernières.

Le processus de croissance change lorsque des agents stabilisants sont ajoutés à l'environnement liquide. L'influence des agents stabilisants débute seulement lorsque le plasma a suffisamment refroidi, en limitant la croissance des nanoparticules par coalescence et par agrégation. La distribution de taille des nanoparticules se modifie profondément pour des paramètres laser fixes.

De façon générale, l'augmentation de la concentration des agents stabilisants aboutit à une décroissance de la taille moyenne des nanoparticules.

Après la solidification des nanoparticules, le recouvrement de la surface des nanoparticules par des stabilisants entre en compétition avec la croissance des nanoparticules. Cette stabilisation de surface est notamment accélérée par la forte localisation des nanoparticules à l'interface liquide-vapeur et par l'interpénétration très rapide du solvant lors de l'effondrement de la bulle de cavitation. Cette couverture de surface par les agents stabilisants est très rapide, puisqu'elle permet de former des nanoparticules de l'ordre de 2-4 nm (~200-2000 atomes). Ceci implique aussi que la croissance initiale par nucléation et condensation du plasma mène à la formation de très petits agrégats.

On peut avoir recours à plusieurs moyens pour créer une barrière de répulsion entre les nanoparticules. Il existe principalement deux modes de stabilisation. Premièrement, la stabilisation électrostatique qui consiste à créer une barrière ionique (figure 1.15). Deuxièmement, la stabilisation stérique qui consiste à tenir les particules éloignées « physiquement » les unes des autres, soit par ligand soit par surfactant (figure 1.16).

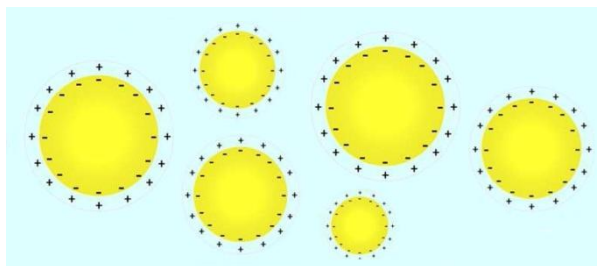


Figure 1.15 : Illustration d'un système de nanoparticules métalliques stabilisées par répulsion électrostatique.

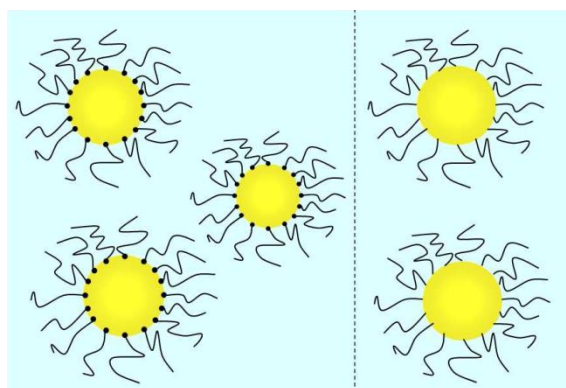


Figure 1.16 : Illustration d'un système de nanoparticules métalliques stabilisées par gène stérique grâce à des molécules greffées en surface (à gauche) et par l'intermédiaire de surfactant en surface (à droite).

Les agents stabilisants sont très diversifiés et incluent notamment les sels ioniques, les surfactants, les polymères, les dendrimères, des biomolécules ainsi qu'un ensemble de ligands comportant un groupe fonctionnel comme des phosphines, des thiols, des amines ou un acide carboxylique.

En plus de protéger les nanoparticules de la coalescence et de l'agglomération, ces agents chimiques définissent la solubilité des nanoparticules et confèrent une fonction à la surface des nanoparticules. Dans bien des cas, cependant, les agents stabilisants utilisés lors de la synthèse sont différents de ceux utilisés dans certaines applications, notamment en biologie. C'est pourquoi plusieurs protocoles d'échange de ligands et de « click-chemistry » ont été développés. [6]

2.5. Photofragmentation

Les nanoparticules produites par ablation laser en milieu liquide, en suspension dans la solution, peuvent interagir à leur tour avec le rayonnement laser. L'absorption de l'énergie par les nanoparticules peut conduire à une transformation de forme ou à la fragmentation de celles-ci. Ces modifications sont généralement associées à des mécanismes thermiques ou non thermiques.

Dans un premier temps, un modèle basé sur le chauffage, la fonte et l'évaporation a été proposé pour expliquer le remodelage de forme et la décroissance en taille observé lors de l'irradiation d'une solution de nanoparticules par un laser [27]. De façon opposée, un autre modèle propose que la réduction de taille observée lors de l'irradiation d'une solution de nanoparticules est due à l'explosion de Coulomb, c'est-à-dire lorsque l'accumulation de charge électrique augmente la répulsion coulombienne jusqu'à briser les liens qui unissent les solides [28].

En réalité, les deux mécanismes devraient survenir dans des régimes différents. L'utilisation d'une énergie élevée ou d'une faible longueur d'onde favorise la fragmentation des nanoparticules par explosion de Coulomb, tandis qu'une énergie plus douce favorise la fragmentation par chauffage. Ces procédés sont aussi grandement dépendants de la taille des nanoparticules. Ainsi, l'interaction entre un laser et des nanoparticules devrait être évaluée en termes de nombre de photons par particule et non en termes d'énergie laser. Par conséquent, si l'énergie lumineuse transmise durant le temps de déphasage électronique (photo-ionisation) ou durant le temps de couplage électron-phonon (émission thermo-ionique) est plus petite que la fonction de travail des électrons, la fragmentation par voie thermique devrait dominer. Dans le cas contraire, l'explosion de Coulomb doit être considérée. [29]

3. Motivation, objectif et stratégie expérimentale

De nombreux travaux ont été publiés sur la production de nanomatériaux par ablation laser en milieu liquide [30, 31, 32] puisque ce procédé présente des conditions expérimentales particulières de température, de pression et de taux de refroidissement extrêmement élevés qui permettent la synthèse de nanomatériaux impossible par d'autres approches.

La synthèse de nanoparticules par ablation laser dans les liquides a initialement été introduite par les groupes de Henglein et de Cotton en 1993 afin de préparer des solutions de nanoparticules sans contamination de surface [33, 34]. De nos jours, la synthèse de nanoparticules par ablation laser dans les liquides est devenue une alternative viable pour la synthèse de nanomatériaux [18, 51, 52]. Cela est principalement dû à son développement rapide depuis son introduction et à ses nombreux avantages par rapport à la synthèse classique par réduction chimique. Les travaux de recherche autour de cette technologie ont montré qu'il était possible de produire un très grand nombre de nanomatériaux différents en changeant peu ou pas la méthodologie utilisée. Ainsi, une variété de nanoparticules métalliques, incluant l'Au, l'Ag, le Cu, le Pt, le Ni, le Co [30] et des nanoparticules semi-conductrices comme le Si [35], l'InP [36], le CdS et le ZnSe [37] a aussi été produite par cette technique. Par ailleurs, plusieurs oxydes (FeO [38], ZnO [39], TiO₂ [40]), nitrures (C₃N₄ [41], BN [42]) et chlorures AuCl₃ [43] ont pu être synthétisés suite à l'interaction entre les espèces présentes dans le produit d'ablation et le solvant. Il a aussi été prouvé que l'ablation laser en milieu liquide permet de fonctionnaliser la surface in situ avec un grand nombre de biomolécules en ajoutant simplement ces dernières durant le processus d'ablation [44, 45, 46].

De nombreux types de laser ont été utilisés lors de ces expériences. L'ablation laser nanoseconde (10^{-9} s) est préférée bien que l'ablation laser utilisant des pulses plus courts (10^{-15} s) ait aussi démontré son efficacité. Dans la plupart des publications traitant des nanoparticules d'or, ce sont des lasers Nd-YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) émettant à une longueur d'onde de 532 nm (seconde harmonique) qui sont employés. Toutefois, les lasers à vapeur de cuivre (510 ou 578 nm) sont aussi couramment utilisés. Nous avons pu relever, dans de rares cas, l'utilisation de lasers à excimère KrF (248 nm) aussi bien pour la génération que pour la fragmentation de nanoparticules d'or. Par exemple, Yang et al. ont synthétisé des nanoparticules d'or en milieu aqueux avec un laser à excimère KrF. Ils ont obtenu des agrégats de nanoparticule et ils n'ont pas observé de différences notables au niveau de leur taille et de leur distribution en taille sur la gamme de fluences étudiées (de 1,3 à 25,7 J/cm²) [47]. Xu et al. ont synthétisé, avec un protocole identique à une fluence de 4,2 J/cm², des nanoparticules d'argent avec un diamètre moyen

de 20 nm [48]. Riabinina et *al.* ont irradié une solution de nanoparticules d'or synthétisées par réduction chimique à l'aide du même type de laser avec une énergie de 50 mJ par impulsion. Ils ont relevé d'importantes modifications dans la composition chimique des nanoparticules et au niveau des spectres d'absorption (shift vers les bleus indiquant une diminution de la taille moyenne des nanoparticules) [49]. De la même façon, Badr et *al.* ont fragmenté des nanoparticules de cuivre et d'argent avec des lasers à excimère XeCl (308 nm) et ArF (193 nm) générant une énergie inférieure à 3 mJ par impulsion [50].

Les lasers couramment utilisés émettent donc généralement à une longueur d'onde proche de la longueur d'onde de résonance plasmon des nanoparticules d'or (~ 520 nm). Ceci est motivé par l'optimisation du phénomène de fragmentation en solution via l'absorption efficace de l'énergie du laser par résonance plasmon. Néanmoins, cette approche est limitée par la dépendance du phénomène de résonance plasma avec la taille des nanoparticules. En effet, comme nous l'avons discuté plus haut, à une longueur d'onde donnée correspond une taille de particule. Cette sélectivité mène à un traitement inhomogène des particules et donc à une distribution en taille souvent relativement large.

De manière à évaluer une alternative à cette approche, dans ce travail, nous avons choisi de générer nos nanoparticules d'or à l'aide d'un laser à excimère KrF qui émet un rayonnement UV à une longueur d'onde de 248 nm. L'avantage de ce rayonnement est qu'il présente une forte absorption aussi bien au niveau du matériau massif qu'au niveau des nanoparticules générées. D'autre part, l'absorption de l'énergie est, de cette façon, constante pour toutes les particules en solution, car elle ne fait plus intervenir la résonance plasmon (qui est dépendante de la taille des nanoparticules), mais des transitions interbandes, de la bande de valence vers la bande de conduction [28]. Finalement, la réflexion de l'or à 248 nm est de l'ordre de 20 % plus faible qu'à 520 nm (voir chapitre 2 point 1.2.3) ce qui permet un meilleur transfert de l'énergie à la cible.

Par ailleurs, le laser utilisé dans ce travail opère à de faible énergie avec une fluence ≤ 2 J/cm² comparativement aux énergies fréquemment appliquées lors de l'ablation laser avec des fluences comprises entre quelques joules à quelques centaines de joules/cm². Or, il a été montré que l'utilisation d'une fluence faible permet d'effectuer une ablation plus « douce » et d'ainsi obtenir des nanoparticules de plus petites tailles [53,54].

Par conséquent, l'objectif de ce travail est de contribuer à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'ablation d'une cible d'or par un laser excimère KrF en milieu liquide dans le cadre de la synthèse de nanoparticules d'or.

Pour atteindre cet objectif, nous avons établi la stratégie expérimentale représentée en figure 1.17. Celle-ci est divisée en deux grosses étapes : (i) une étude des mécanismes fondamentaux intervenant lors de l'ablation en milieu liquide et (ii) une étude systématique de la stabilisation des nanoparticules générées via l'utilisation de plusieurs types de stabilisant.

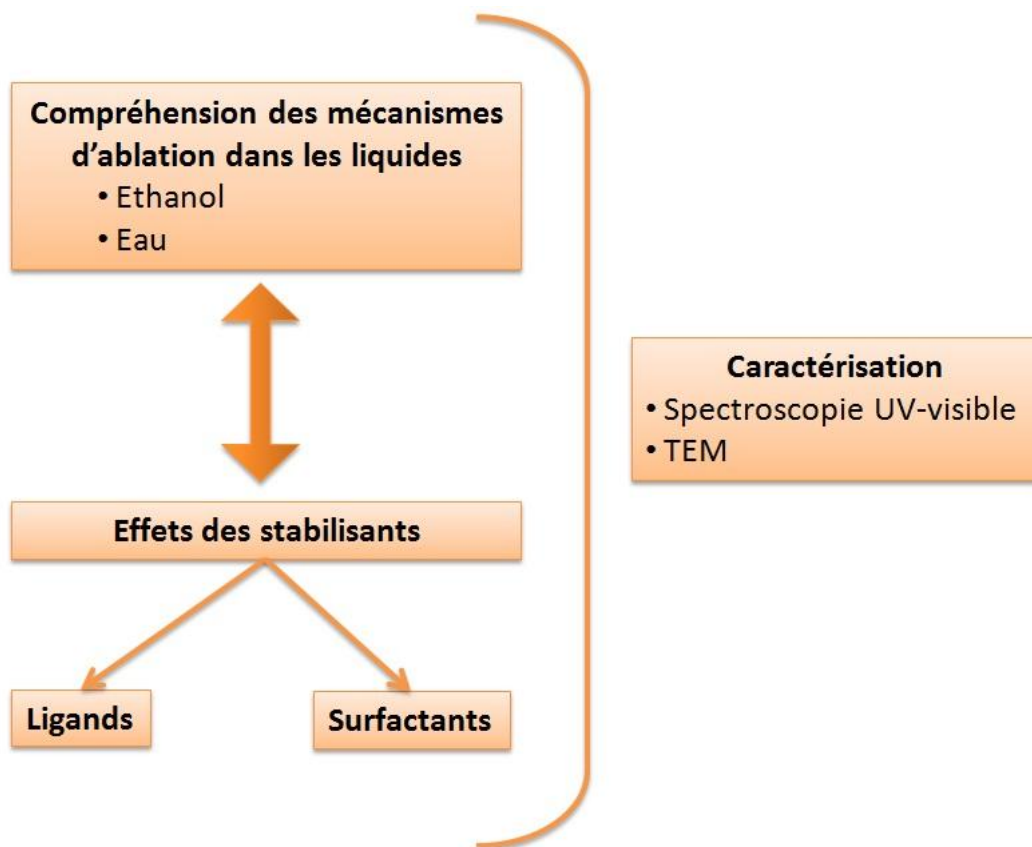


Figure 1.17 : Stratégie expérimentale mise en place.

Chapitre 2 : Détails expérimentaux

1. Dispositif laser

1.1. Introduction

L'utilisation de lasers dans des applications industrielles a débuté dans les années 1970 et n'a depuis lors cessé d'évoluer. Au début, les utilisations étaient principalement de nature scientifique. Par la suite, se sont développées des applications technologiques comme le découpage de tôles ou encore la soudure pour l'automobile.

De nos jours, on retrouve des lasers de manière courante dans de nombreux domaines industriels où ils officient dans la micro fabrication. En plus des applications industrielles, le laser est également un outil présent dans le domaine médical et domestique. Les avancées technologiques en matière de laser ouvrent les portes à une multitude d'applications ; celles-ci permettent entre autres de déposer ou d'enlever des atomes d'une surface (ablation laser). On peut également percer des trous ou creuser des sillons de façon très précise.

De manière à obtenir un meilleur contrôle de ces applications, il est important d'examiner l'élément clé : le laser. « Laser » est le sigle pour « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Amplification de lumière par émission stimulée de rayonnement) ». Il désigne, à la fois, un mécanisme physique et l'appareil qui fonctionne sur base de ce mécanisme.

Un laser est une source de rayonnement électromagnétique, qui fournit des ondes ayant même fréquence, même phase et même direction de propagation. Le milieu actif d'un laser peut être solide (rubis, Yttrium Aluminium Garnet (Y.A.G.), semi-conducteur), liquide (solution de colorants) ou gazeux (CO₂, excimère).

Les qualités essentielles qui rendent les lasers si précieux dans de nombreux secteurs sont leur mono chromaticité, leur faisceau étroit se propageant dans une direction bien déterminé, et leur cohérence (toutes les ondes émises ont la même phase). Il en résulte, notamment, que l'on peut obtenir des fluences élevées en focalisant le faisceau par des lentilles et concentrer de l'énergie lumineuse sur une zone très étroite ; ces dimensions sont comparables à la longueur d'onde du rayonnement. En effet, la fluence (F), qui est l'un des paramètres principaux lors de l'ablation laser, est définie comme étant la densité d'énergie (E) délivrée par le laser par unité de surface (S) en une impulsion.

$$F = \frac{E}{S} \left[\frac{J}{cm^2} \right] \quad \text{eq. 2}$$

À ces avantages s'ajoute la possibilité d'une large gamme de longueurs d'onde (de l'infrarouge à l'ultraviolet), d'impulsions lumineuses de durée variable (de quelques femtosecondes au continu) et des puissances diverses (du milliwatt à la dizaine de kilowatts pour des faisceaux continus ; du kilowatt au térawatt pour les impulsions).

Dans notre cas, nous avons utilisé un laser à gaz et, plus précisément, un laser à excimère. Dans la section suivante, nous allons passer en revue les principales caractéristiques des lasers à excimère. Nous allons voir pourquoi ce type de laser est très attractif pour de nombreuses applications. Ensuite, nous caractériserons le milieu actif et détaillerons le laser que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail.

1.2. Le laser à excimère

1.2.1. Généralités

Le laser à excimère diffère des autres lasers à gaz par sa polyvalence dans les applications et la gamme de longueurs d'onde dans laquelle il émet. En effet, le rayonnement fourni se trouve dans l'ultraviolet et la longueur d'onde peut être modulée facilement en remplaçant le gaz actif. En outre, ce laser fonctionne en régime pulsé, avec des impulsions dont la durée est de l'ordre de 10 ns et un taux de répétition variant dans une gamme de 1 Hz à 1 kHz.

Les trois principaux domaines d'application pour l'utilisation des lasers UV sont l'industrie, la médecine et la recherche fondamentale. Une étude détaillée montre que les lasers à excimère représentent jusqu'à 21,5 % de toutes les sources utilisées dans le traitement de matériaux et 19,5 % de toutes celles utilisées pour les applications médicales [58]. Le traitement des matériaux englobe toutes les activités telles que la soudure, le découpage, le chauffage, le forage, la fabrication de semi-conducteurs pour la microélectronique, le marquage d'objets. Citons également la chimie assistée par laser ainsi que le nettoyage de surfaces. Les aspects médicaux regroupent des domaines tels que l'ophtalmologie, la photocoagulation, mais aussi la chirurgie générale et la cosmétique.

1.2.2. Le milieu actif

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les lasers à excimère appartiennent à la catégorie des lasers à gaz. Le terme « excimère » provient de l'abréviation de « excited dimer ». Le milieu actif est donc composé d'un mélange de gaz qui ne réagissent pas dans l'état fondamental, mais peuvent se lier dans l'état excité. Les lasers à excimère modernes utilisent des molécules excitées de gaz rares et halogènes, par exemple l'Argon-Fluor (ArF) et, dans notre cas, le Krypton-Fluor (KrF).

Les réactions chimiques des lasers à excimère requièrent l'élévation des atomes de gaz inerte dans un état excité. La cavité du laser contient donc un mélange gazeux à une pression totale de quelques atmosphères. Ce mélange est constitué pour 90 à 99 % par un gaz porteur inerte, souvent de l'hélium ou du néon. Un gaz rare, comme le krypton ou l'argon, y contribue pour 1 à 9 %. Il comprend en outre 0,1 à 0,5 % d'un halogène, comme le fluor ou le chlore. C'est ce dernier élément qui impose les précautions lors de la manipulation du laser, en raison de sa très grande toxicité. L'halogène n'est d'ailleurs pas manipulé tel quel, mais dilué à 5 % dans de l'hélium ou dans du néon.

Les différents gaz qui rentrent dans la composition de notre laser sont : le Fluor (halogène), le Krypton (gaz rare), le Néon (gaz tampon), l'Hélium (gaz inerte). En figure 2.1 sont représentées les courbes de potentiel des gaz actifs (Kr et F) ainsi que la transition laser du laser excimère KrF. Nous constatons que pour l'état fondamental, il n'existe pas de puits de potentiel pour la molécule de Kr + F contrairement à l'état excité. En effet, une fois le gaz excité, un puits de potentiel apparaît et une molécule de KrF peut se former. La différence d'énergie entre l'état fondamental et le puits de potentiel est de 5 eV, ce qui correspond à la longueur d'onde du laser à savoir 248 nm. Une conséquence de la non-existence du niveau fondamental est qu'une seule molécule excitée remplit déjà les conditions pour l'inversion de population, ce qui fait que les gaz de lasers excimère sont un milieu laser idéal.

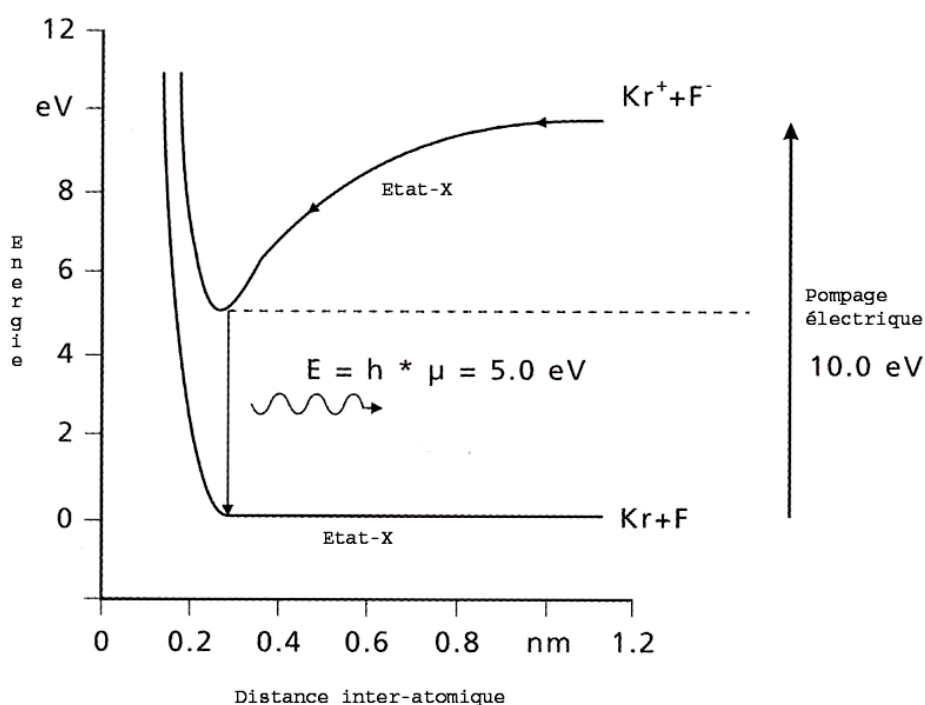


Figure 2.1 : Potentiel d'interaction KrF et transition laser.

Les molécules de KrF sont formées, par exemple, par une décharge électrique à travers le mélange gazeux, dans la cavité où le faisceau laser est produit. Cette première opération est le « pompage », qui sert à créer des molécules excitées et ionisées plus nombreuses que les molécules à l'état fondamental (inversion de population). A cause de son énergie potentielle élevée, la molécule excitée est instable et se désexcite après un temps inférieur à 10 ns pour tendre vers l'état fondamental. Après cette chute vers le niveau fondamental, les molécules sont de nouveau prêtes pour un nouveau cycle d'excitation.

Les réactions conduisant à la formation des molécules excimères s'opèrent en plusieurs étapes. Ces étapes sont explicitées, dans le cas du laser à excimère Kr-F, en annexe 1.

1.2.3. Description du laser utilisé

L'instrument utilisé est un ATLEX SP300i Krypton-Fluor où la source excimère est intégrée dans une station de travail Optec Promaster (figure 2.2).



Figure 2.2 : Laser à excimère ATLEX SP300i.

Ce laser fonctionne à une longueur d'onde de 248 nm (UV), avec une durée d'impulsion de ~ 5 ns. L'utilisation de ce type de laser UV est parfaitement adaptée pour l'ablation de métaux nobles comme le montre la courbe de réflectance (figure 2.3). En effet, plus la réflectivité d'un matériau est

faible, plus il absorbe l'énergie incidente (à transmission nulle). Nous constatons que pour un rayonnement laser incident à une longueur d'onde de 248 nm, la réflectivité de l'or est faible ($\sim 20\%$). Cela permet d'obtenir un meilleur rendement énergétique où la majeure partie de l'énergie laser est transmise au matériau.

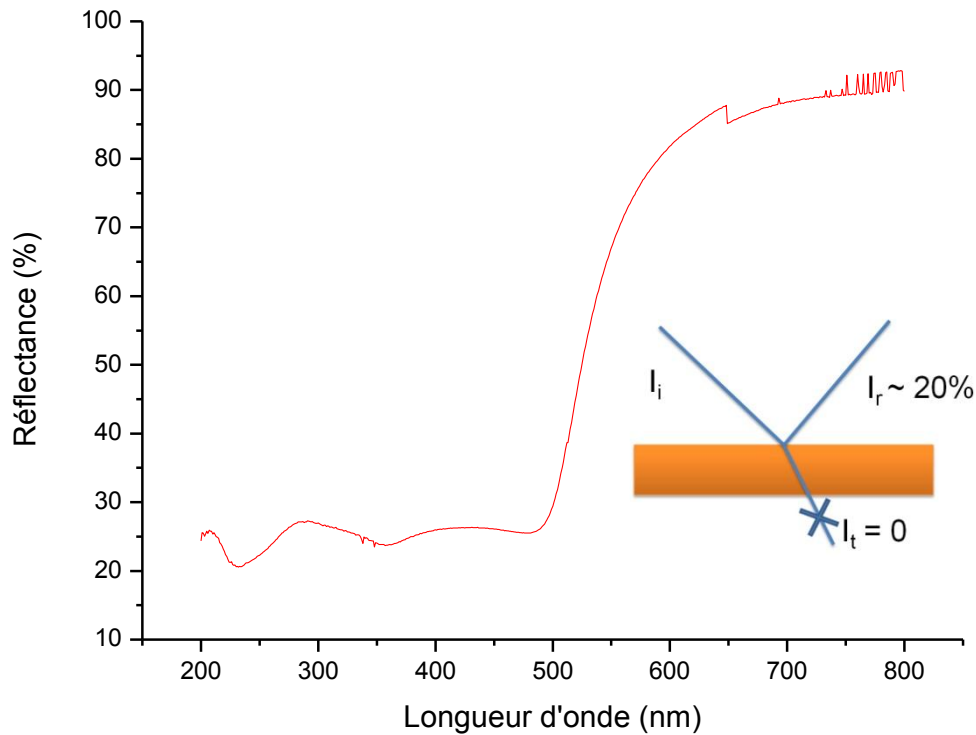


Figure 2.3 : Courbe de réflectance de l'or.

Le taux de répétition peut être ajusté entre 1 et quelques centaines de Hz et la fluence peut être modifiée de quelques mJ à quelques J par centimètre carré. Elle est modifiée soit en changeant la focalisation par variation la distance entre la lentille UV et l'échantillon, soit en changeant le pourcentage de lumière transmise par variation de l'inclinaison d'une lame semi-transparente (figure 2.4). Pour calculer la fluence, nous devons déterminer à la fois l'énergie délivrée par une impulsion et l'aire de la surface d'irradier. L'énergie des impulsions lasers a été mesurée en utilisant un énergiemètre fonctionnant avec une sonde pyroélectrique placée juste après la lentille. En ce qui concerne la taille du spot laser sur la cible traitée, nous avons choisi un masque spécifique (placé juste avant la lentille) de manière à définir un carré de 250 μm de coté. Cette petite surface d'irradiation est obtenue par un masque carré de 2,5 mm de coté suivi par une lentille qui réduit les

dimensions du spot laser de dix fois. Dans ce travail, nous avons irradié la cible métallique à différentes fluence allant de 0,7 à 1,8 J/cm². La fluence seuil d'ablation des métaux étant de l'ordre de 0,1 J/cm² [55, 56], nous constatons que les faibles fluences utilisées sont suffisamment importantes pour ablater la cible en or.

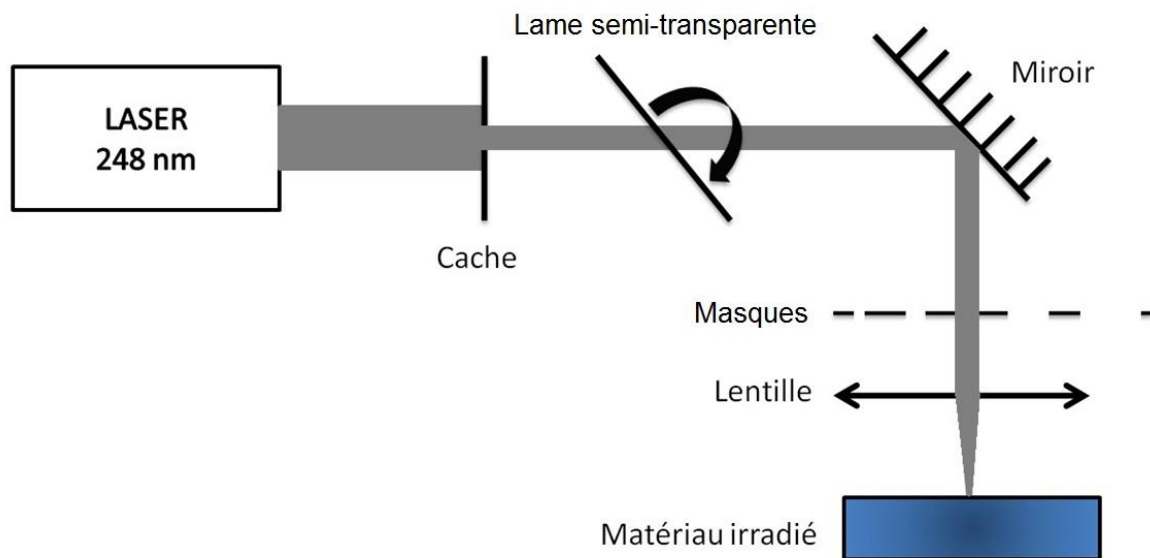


Figure 2.4 : Schéma du parcours du rayon laser.

2. Protocole expérimental

La préparation des échantillons à irradier est relativement rapide et simple. Le schéma du dispositif expérimental est représenté en figure 2.5.

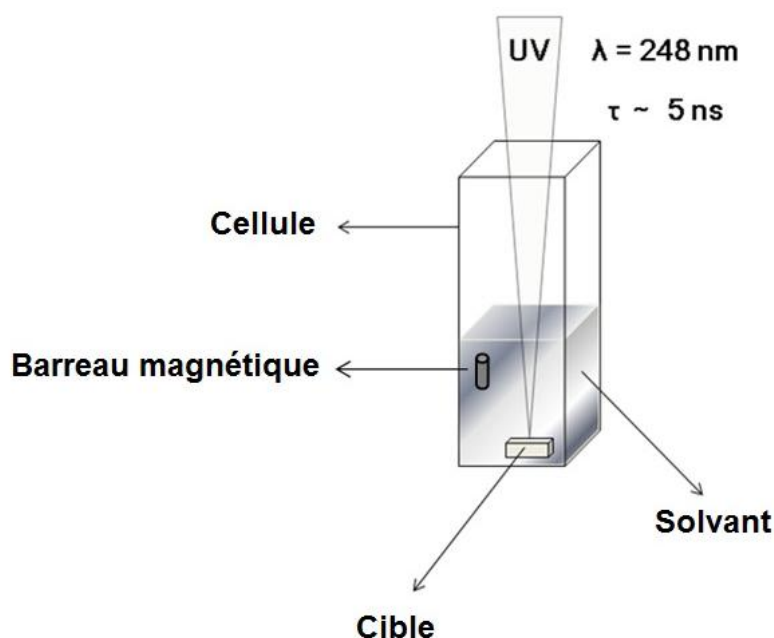


Figure 2.5 : Dispositif expérimental.

En premier lieu, nous plaçons une petite cible d'or métallique ($> 99.99\%$), préalablement nettoyée, dans le fond d'une cellule de spectrophotomètre classique ($1 \times 1 \text{ cm}$) en polystyrène. La cellule est ensuite remplie avec $300 \mu\text{l}$ de solvant afin d'immerger la cible. Ce volume, qui est un optimum pour l'ablation laser en milieu liquide, correspond à une épaisseur de liquide de 2 à 3 mm (en fonction du ménisque) [57]. Un petit barreau magnétique est placé sur le côté de la cellule de façon à ne pas interférer avec le rayon laser et à obtenir une solution homogène. Dépendamment des expériences, le solvant est de l'eau distillée, de l'éthanol ou une solution d'agents stabilisants.

Une fois l'échantillon prêt, nous procédons à l'irradiation qui dure 5 minutes pour l'ensemble des mesures de ce travail. Après irradiation, nous pouvons distinguer la couleur rosée caractéristique des solutions de nanoparticules d'or. En outre, il est aussi possible d'observer le carré, formé par l'ablation laser, de $250 \mu\text{m}$ de côté et d'une certaine profondeur suivant la fluence et le nombre d'impulsions.

Pour caractériser les solutions ainsi obtenues, nous avons mesuré les spectres d'absorption de ces dernières au moyen d'un spectrophotomètre et nous les avons aussi analysées par microscopie électronique en transmission. 100 µl de certaines solutions ont été déposés sur une grille afin de pouvoir être caractérisés par microscopie électronique de transmission (TEM). Les images obtenues par TEM sont très intéressantes, car elles permettent une visualisation « directe » des nanoparticules produites.

3. Caractérisation des nanoparticules

3.1.Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique de caractérisation couramment utilisée pour l'analyse de solutions de nanoparticules d'or car elle permet de décrire globalement le système de manière très rapide par le biais des spectres d'absorption. Pour obtenir ces spectres, nous avons utilisé un spectrophotomètre Varian CARY 5G UV-VIS-NIR. La quantité de liquide produit chargée en nanoparticules étant faible, nous avons utilisé des microcellules en quartz Hellma 105-QS d'une contenance de 300 µl. Les spectres d'absorption nous donnent une information sur la concentration, la taille et la forme des nanoparticules métalliques via l'étude de la bande de la résonance de plasmon de surface des nanoparticules de métal noble qui fait intervenir une bande d'absorption dans le visible. (Voir chapitre 1, point 1.3.3)

La spectroscopie UV-visible est basée sur la loi de Beer-Lambert qui est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés des milieux qu'elle traverse. Cette loi établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution :

$$A = \varepsilon l C$$

où A est l'absorbance de la solution à une longueur d'onde donnée (sans unité), ε est le coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l est la longueur du trajet optique (cm) et C est la concentration molaire de la solution (mol.L^{-1}).

Cependant, la loi de Beer-Lambert n'est valable que sous certaines conditions : La lumière doit être monochromatique, la concentration des solutions doit être faible (de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente. Dans le cas de nos analyses nous respectons bien toutes ces conditions.

D'un point de vue plus technique, un spectrophotomètre est composé d'une source lumineuse, d'un porte échantillon où placer la cuvette, d'un monochromateur (généralement constitué d'un réseau de diffraction) qui sépare le spectre lumineux en différentes longueurs d'onde et d'un détecteur (figure 2.6). Plusieurs sources lumineuses existent, mais on retrouve principalement une lampe à deutérium pour la région UV et une lampe à filament de tungstène pour le domaine visible.

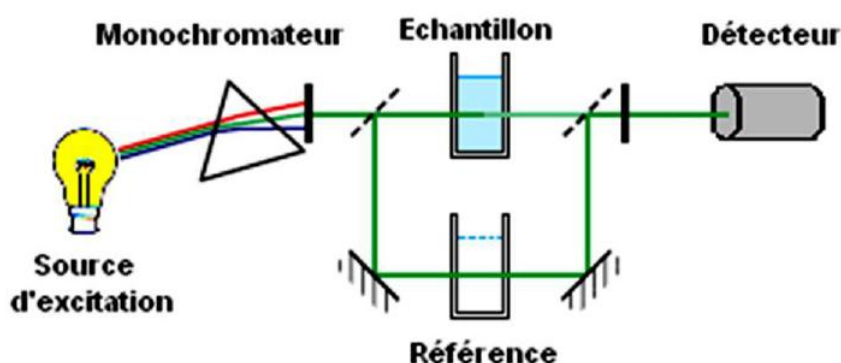


Figure 2.6 : Schéma représentant les principales parties qui composent un spectrophotomètre.

3.2. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM) est une technique puissante permettant de déterminer la taille, la forme et la distribution de taille des nanoparticules avec une grande précision. Les analyses TEM ont été effectuées à l'aide d'un appareillage Philips CM200 en utilisant une tension d'accélération des électrons de 120 kilovolts.

Un microscope électronique à transmission est composé d'un canon à électrons, d'un condenseur (qui permet de concentrer le faisceau d'électrons sur une petite partie de l'échantillon et d'obtenir un réglage continu de l'éclairement de l'objet), d'une platine porte-objet, d'un objectif et d'un système projecteur à deux lentilles qui assure l'agrandissement final sur l'écran d'observation. Les éléments sont assemblés par superposition et forment une colonne verticale d'une vingtaine de centimètres de diamètre et d'un mètre de hauteur environ. Le système fonctionne sous vide. (figure 2.7)

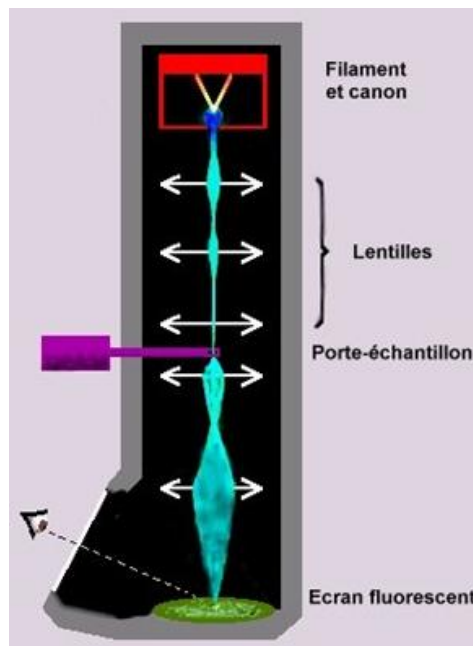


Figure 2.7 : Schéma représentant les principales parties qui composent un microscope électronique à transmission.

La microscopie électronique en transmission permet d'atteindre de très grandes résolutions spatiales, jusqu'à l'échelle atomique, ainsi que des agrandissements variant entre 10^3 et 10^6 . La combinaison des images obtenues dans l'espace réel avec les images de diffraction obtenues dans l'espace réciproque permet à cet appareil d'imager des objets nanométriques ainsi que de donner une information sur leur structure cristalline.

Pour que deux détails voisins soient différenciés dans une image électronique, il faut qu'ils présentent une différence d'éclairement. C'est donc de la différence entre les densités d'électrons arrivant sur l'écran fluorescent que naît le contraste qui rend l'image discernable. Par conséquent, l'objet agit sur le faisceau incident en soustrayant une certaine quantité d'électrons aux faisceaux qui concourent à la formation de l'image. Cette soustraction ne peut avoir lieu par absorption (objet trop mince), ni par différence chromatique (le faisceau étant monochromatique) ; c'est donc par diffusion qu'elle aura lieu.

On distingue deux types de diffusion par chocs entre électrons et la matière :

- Chocs élastiques : ils sont essentiellement dus au passage d'un électron au voisinage immédiat d'un noyau atomique. La masse du noyau étant considérablement plus élevée que celle de l'électron, le choc dévie seulement l'électron sans modifier sa vitesse,
- Chocs inélastiques : ils résultent surtout de la rencontre de l'électron incident avec des électrons satellites d'un atome de l'objet. Leur masse étant identique, le choc se

traduit par un échange d'énergie : l'électron satellite, plus lent, en prélève à l'électron incident, lequel subit une déviation accompagnée d'un ralentissement.

La répartition angulaire de ces deux types de déviation n'est pas la même ; aux petits angles ce sont les seconds qui dominent. Quand l'objet est épais ou dense, les chocs élastiques interviennent pour étaler le faisceau avec un angle beaucoup plus ouvert.

Pour toutes les épaisseurs de matière inférieures à une certaine valeur, la plupart des électrons du faisceau incident ressortent donc de l'objet, mais étalés dans un cône d'autant plus ouvert que l'épaisseur ou la densité de matière est grande. Sur la figure 2.8, on peut observer que les rayons diffusés par tous les points de l'objet, dans un cône de très petit angle, recoupent le plan focal suivant un petit cercle.

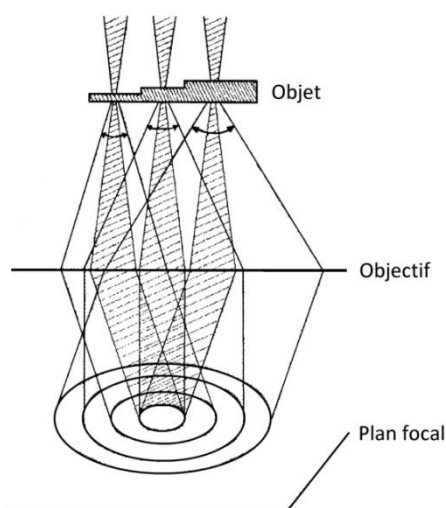


Figure 2.8 : répartition des électrons diffusés dans le plan focal de l'objectif.

Plus le cône d'électrons diffusés par l'objet est ouvert, plus le cercle qu'ils remplissent dans le plan focal est grand. Si l'on place dans ce plan un diaphragme d'un diamètre tel qu'il ne laisse passer que les électrons diffusés dans un petit angle, une certaine quantité de ceux qui sont diffusés par une partie plus dense de l'objet sera interceptée par le diaphragme et, de cette façon, soustraite à la formation de l'image.

Les images ainsi produites permettent de renseigner sur la forme et la taille des nanoparticules. De plus, la distribution de leurs tailles peut être obtenue par l'emploi d'un logiciel de traitement d'images.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

En premier lieu, nous avons effectué une étude systématique afin de mettre à jour le mécanisme de génération de nanoparticules d'or par ablation laser en milieu liquide. Nous avons fait varier à la fois la fluence, F , et le nombre total d'impulsions, N qui sont les paramètres permettant de gérer l'énergie fournie au système. Cette étude a été réalisée dans l'éthanol pur et dans l'eau.

1. Interprétation des spectres d'absorption

Des mesures optiques d'absorption ont été réalisées sur chaque solution. La figure 3.1 montre, à titre d'exemple, un ensemble de courbes d'absorption des nanoparticules d'or produites dans l'éthanol pour $F = 1.3 \text{ J/cm}^2$ et différents N .

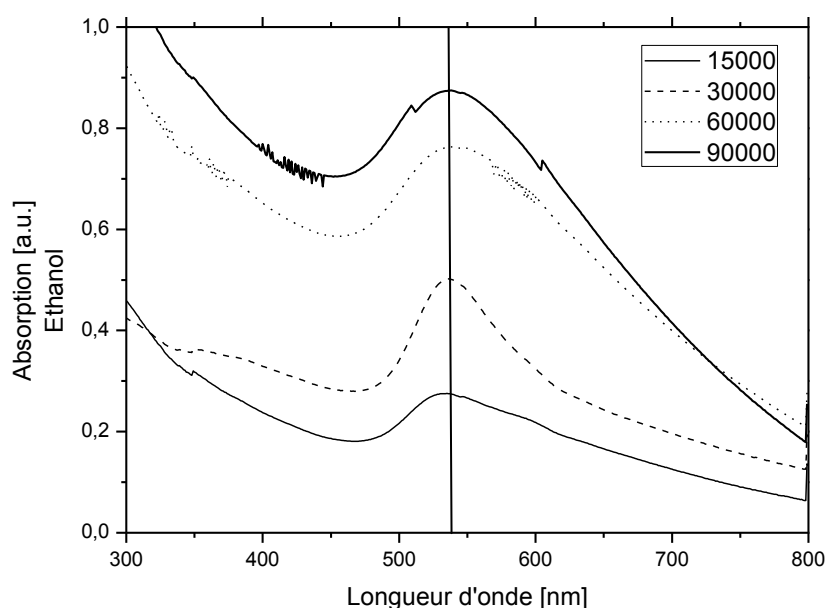


Figure 3.1 : Spectre d'absorption de nanoparticules d'or produites dans l'éthanol pour différents N à $F = 1,3 \text{ J/cm}^2$.

Tous les spectres présentent, comme attendu, une bande de résonance plasmon autour 520 nanomètres dont le rouge est la couleur complémentaire. Cette observation explique la couleur rosâtre des solutions après traitement. Cette résonance plasmon confirme la présence de nanoparticules d'or dans la solution.

Comme expliqué dans le premier chapitre, l'étude de ces courbes peut nous informer sur la taille (position du pic), la distribution de taille (largeur du pic) et la concentration en nanoparticules dans la solution (intensité du pic). On peut observer sur la figure 3.1 que ni la position, ni la largeur à mi-hauteur de ces bandes d'absorption ne varient significativement avec les conditions d'irradiation, ce qui implique que ni la taille ni la distribution de taille de ces solutions ne varient significativement. Par contre, l'intensité du maximum est clairement affectée par les conditions d'irradiation. Cette observation est typique de ce que nous avons pu observer tout au long du travail : nous nous sommes donc principalement intéressés à l'évolution de l'intensité du pic d'absorption en fonction de la fluence (F) et du nombre d'impulsions totales (N). Cela signifie que chaque courbe d'absorption sera caractérisée par un couple des paramètres laser : F et N . Pour une meilleure clarté, nous avons décidé de ne pas montrer tous les courbes d'absorption, mais uniquement l'évolution du maximum d'absorption en fonction de N et/ou F . Cependant l'ensemble des spectres d'absorption est disponible en annexe 2.

2. Etude des mécanismes d'ablation dans les liquides

2.1. Ablation laser dans l'éthanol

2.1.1. Evolution de l'absorption avec F fixé et N variable

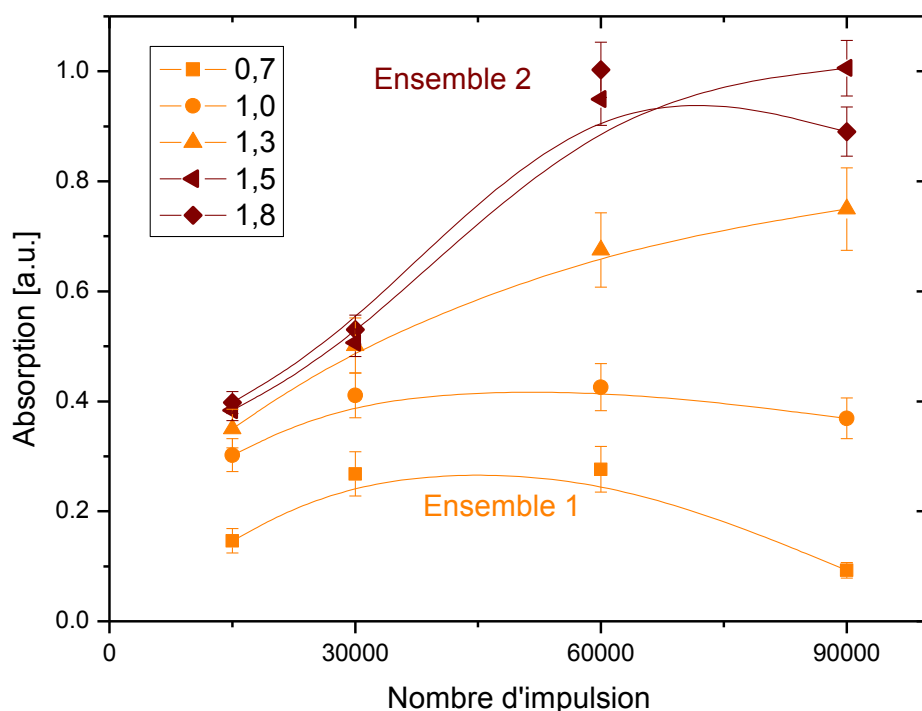


Figure 3.2 : Evolution de l'absorption avec F fixé et N variable, éthanol.

La figure 3.2 reprend les valeurs d'absorption maximales au niveau de la bande de résonance plasmon de chaque échantillon de nanoparticules d'or produites dans l'éthanol. La fluence est fixée de 0,7 à 1,8 J/cm², tandis que le nombre d'impulsions varie de 15000 à 90000.

Nous pouvons distinguer deux ensembles de courbes différents. Les courbes ont un comportement semblable pour $F = 0,7 ; 1,0$ J/cm² (ensemble 1) et change pour $F = 1,5$ et 1,8 J/cm² (ensemble 2). Cette observation définit deux régimes de fluence différents pour la production des nanoparticules. La courbe à 1,3 J/cm² se trouve dans la transition entre les deux régimes.

Le premier ensemble est caractérisé par une production croissante de nanoparticules avec l'augmentation de N jusqu'à $N = 30000$. Au delà de 30000 impulsions, le taux diminue.

Le deuxième ensemble est caractérisé par un faible taux de production jusqu'à 30000 impulsions, puis augmente jusqu'à 60000 impulsions. Une fois dépassé ce nombre d'impulsions, le taux de production n'augmente plus significativement. La production de nanoparticules augmente donc de moins en moins à mesure que N augmente (entre 60000 et 90000).

On remarque aussi que la séparation entre les courbes n'évolue pas de manière linéaire en fonction de la fluence. En effet, la distance entre les courbes dans l'ensemble 2 est largement réduite comparée à la séparation entre les courbes dans l'ensemble 1. Cet écart est réduit à un point tel que les courbes de $F = 1,5$ J/cm² et $F = 1,8$ J/cm² sont presque confondues. Notons que pour $N > 60000$, on produit moins de nanoparticules pour $F = 1,8$ J/cm² que pour $F = 1,5$ J/cm².

De cette première analyse du traitement à fluence fixe, il vient que l'augmentation de N dans la gamme 60000-90000 n'amplifie pas nécessairement la production de nanoparticules. D'ailleurs, à haute F , l'augmentation de N peut diminuer la production de nanoparticules. Ce comportement non linéaire, qui a un effet négatif sur le rendement du procédé, a déjà été observé dans le cas de l'ablation de films minces [59]. La modification des paramètres laser dans ces cas particuliers donne un comportement inattendu du taux de production en fonction de l'énergie fournie.

Considérons maintenant, de la même façon, le comportement des courbes lorsqu'on fixe le nombre d'impulsions pour une fluence variable.

2.1.2. Evolution de l'absorption avec N fixé et F variable

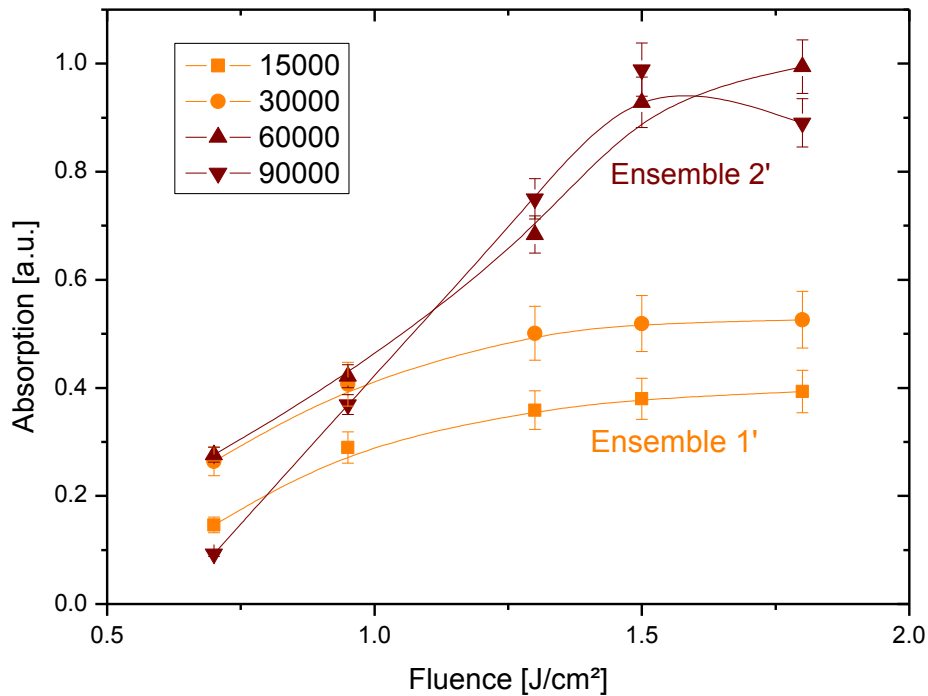


Figure 3.3 : Evolution de l'absorption avec N fixé et F variable, éthanol.

La figure 3.3 montre l'évolution de l'absorption maximum dans l'éthanol en fonction de F . De nouveau, nous pouvons définir deux comportements différents : un premier pour la gamme de $N = 15000-30000$ (ensemble 1') et un deuxième pour la gamme de $N = 60000-90000$ (ensemble 2').

La tendance des courbes de l'ensemble 1' est semblable ; le taux de production augmente faiblement jusque $F = 1,3 \text{ J/cm}^2$; ensuite, à plus haute fluence, l'absorption de la solution n'augmente plus significativement.

Les courbes de l'ensemble 2' augmentent de manière quasi linéaire jusqu'à la région se situant aux alentours de $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$, puis le taux de production diminue. Dans cet ensemble 2', la séparation entre les courbes est faible. A F importante, la courbe mesurée pour $N = 90000$ se trouve sous celle de $N = 60000$.

Les observations à $F(N)$ et $N(F)$ mettent en évidence un effet inattendu, à savoir que la production de nanoparticules n'augmente pas linéairement avec l'augmentation de l'énergie délivrée par le laser. Au contraire, pour des valeurs trop élevées d'énergie fournie, le rendement de synthèse

diminue. Cet effet sera nommé « l'effet négatif ». Ce dernier peut être expliqué par un certain nombre de mécanismes. Le point suivant est consacré à la compréhension de ce phénomène. Nous détaillerons chaque cause possible et nous verrons qu'elles n'ont pas toutes le même poids.

2.1.3. Mécanismes à l'origine de l'effet négatif

Nos expériences ont mis en évidence l'inhibition du taux de production de nanoparticules pour des valeurs particulières de F et de N correspondant à des quantités d'énergie importante. Les résultats montrent qu'il existe un effet négatif entre le couple de paramètres F/N et le taux d'ablation. Cela signifie qu'une partie de l'énergie injectée dans le système n'est pas fournie au matériau. Cette notion d'effet négatif a déjà été introduite dans l'interaction laser/matière dans le contexte de films minces [59]. Pour les films minces, il existe beaucoup de raisons susceptibles de produire un effet de rétroaction négatif ; ici, nous nous concentrerons sur les mécanismes possibles pour les matériaux massiques. Les principales raisons physiques proposées sont liées à (1) les fluctuations de l'énergie délivrée par le laser, (2) l'irradiation statique de la surface, (3) la modification et la transformation de la morphologie de surface du matériau irradié, (4) la modification de l'absorption du solvant irradié, (5) la modification de l'absorption par des variations de taille des particules, (6) l'écrantage dû à la formation d'un plasma et de bulles par l'évaporation du solvant. Examinons ces différentes possibilités dans le cadre de nos résultats expérimentaux.

2.1.3.1. Fluctuations de l'énergie délivrée par le laser

Le point de départ de tout effet induit par laser est l'absorption de l'énergie électromagnétique par le solide. Dans le cas de notre expérience, une partie de l'énergie électromagnétique est réfléctie par la surface du liquide ; l'énergie non réfléctie traverse la couche de liquide (qui est transparente à une longueur d'onde de 248 nm) ; puis, une autre partie de l'énergie incidente est réfléctie à l'interface liquide/métal ; finalement, le restant de l'énergie est absorbé par la matière. Selon le nombre d'impulsions et de la fluence, l'absorption génère un chauffage localisé du matériau qui est responsable de l'ablation [60]. Un laser à excimère est un outil fiable et les fluctuations d'énergie d'impulsion autour de la valeur moyenne n'excèdent pas 1,1 % [61]. De plus dans les sections précédentes, l'effet négatif est observé aussi bien avec la variation de F pour N fixé que pour F fixé avec N variable. Ces considérations mettent hors de cause le mécanisme (1).

2.1.3.2. Irradiation statique de surface

Le dispositif expérimental est conçu de telle sorte que l'on maintienne constante la distance entre la lentille et le matériau irradié. Irradiation statique signifie que nous irradiions toujours au même endroit sans ajuster le focus. En augmentant le nombre d'impulsions, on creuse plus

profondément dans la matière. De cette façon, nous arrivons plus près du point focal du faisceau ce qui entraîne la diminution de la surface irradiée. Toutefois, l'énergie totale est maintenue à une valeur constante, ce qui implique que la fluence augmente. Si F augmente, le taux d'ablation est censé augmenter. Cependant, nos résultats expérimentaux montrent l'évolution contraire. Cela implique que ce mécanisme n'est pas responsable de l'effet négatif observé.

2.1.3.3. *Modification et transformation de la morphologie de surface*

L'interaction entre la matière et le rayonnement laser produit des modifications de la rugosité générant ainsi des distributions aléatoires de collines et de trous [62]. L'irradiation au même endroit avec un nombre élevé d'impulsions peut produire des vagues (dûes à la fonte) en surface. Ces effets modifient la distribution de l'énergie par unité de surface, ce qui peut être responsable de l'effet négatif. Néanmoins, l'amplitude de ces modifications de surface ne varie pas beaucoup pour un matériau massif métallique [60]. La rugosité moyenne avant et après irradiation pour F et N variables reste très proche, c'est-à-dire que les modifications de la surface sont toujours dans les mêmes proportions dans les plages de paramètres utilisées dans ce travail. Ceci est confirmé par des mesures de rugosité en surface du carré formé après ablation pour les paramètres suivants : 1,0 J/cm² pour un nombre d'impulsions de 15000 (figure 3.4) et 1,5 J/cm² pour un nombre d'impulsions de 60000 (figure 3.5). Nous avons obtenu une valeur de rugosité moyenne de 247 nm pour le premier et 262 nm pour le deuxième couple de paramètres, soit deux valeurs très proches. L'effet négatif ne pourrait pas s'expliquer par des modifications de la morphologie de la surface.

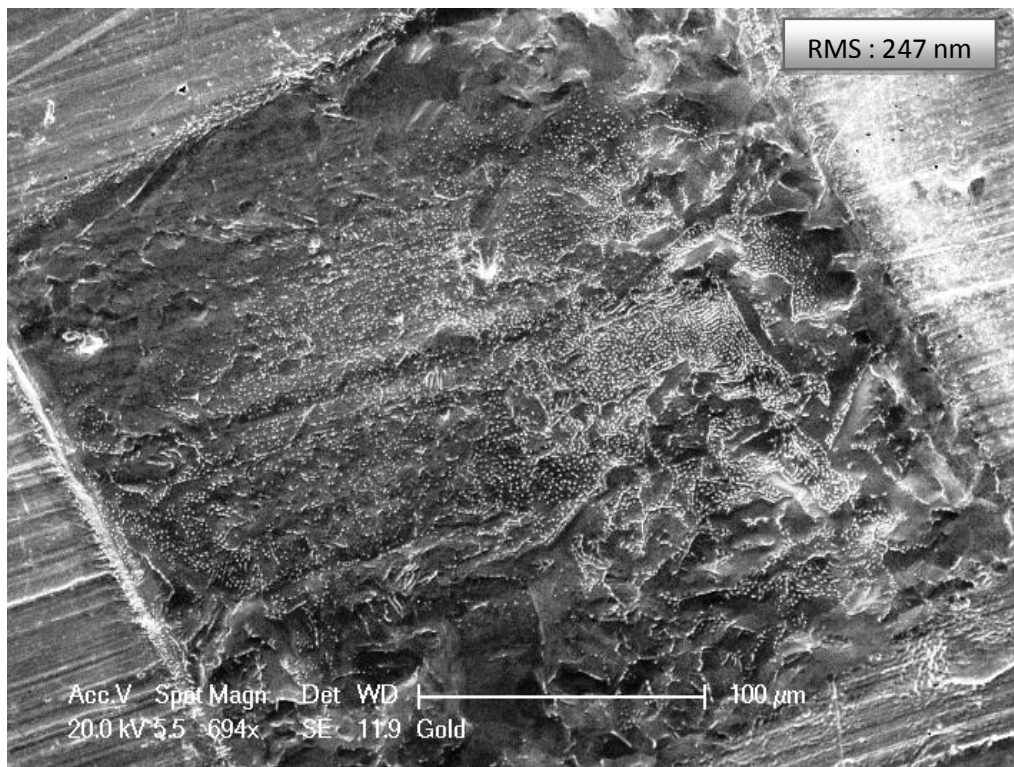


Figure 3.4 : Carré formé après ablation pour les paramètres suivants : $1,0 \text{ J/cm}^2$ et un nombre d'impulsions de 15000.

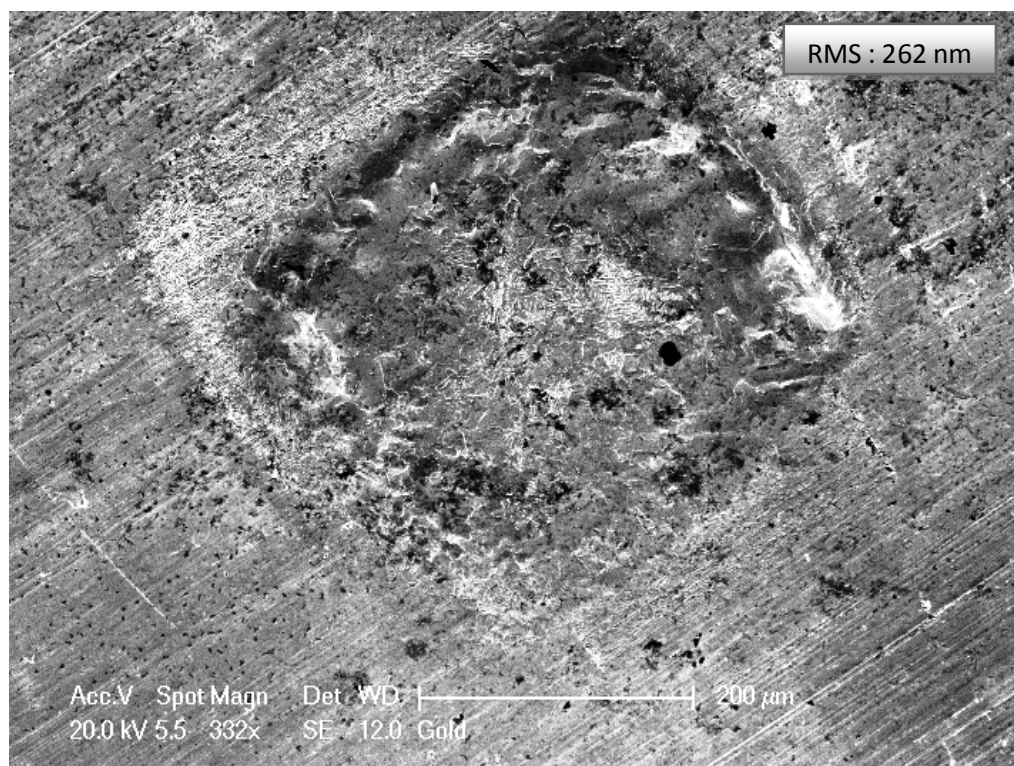


Figure 3.5 : Carré formé après ablation pour les paramètres suivants : $1,5 \text{ J/cm}^2$ et un nombre d'impulsions de 60000.

2.1.3.4. *Modification de l'absorption du solvant irradié*

Théoriquement, les solvants utilisés dans ce travail sont transparents à l'UV. Cependant, nous avons remarqué une modification de l'absorption du solvant après l'irradiation. En effet, l'éthanol irradié présente une légère augmentation de l'absorption à 248 nm (annexe 3) mais ces variations ne sont pas significatives. Nous avons également mesuré des spectres infrarouges de l'éthanol avant et après irradiation (présenté en annexe 4) et nous n'avons pas observé de différence. Ceci implique que l'éthanol irradié n'a pas subi de modification à une concentration suffisante pour être identifiée par cette technique. Ainsi, la modification de l'absorption du solvant irradié peut jouer un rôle dans l'effet négatif, mais elle n'est pas suffisamment importante pour être entièrement responsable de celui-ci.

2.1.3.5. *Modification de l'absorption par des variations de taille des particules*

La modification de la taille des particules affecte la résonance plasmon. Comme nous avons vu au chapitre 1 au point 1.1.3, l'intensité d'absorption varie suivant la taille avec un maximum d'absorption pour les nanoparticules ayant une taille située entre 60 et 70 nm de diamètre. Cependant, la modification de la répartition de la taille des nanoparticules ne semble pas être le mécanisme pertinent pour expliquer la diminution du taux d'absorption. En effet, nous n'avons pas observé de grande modification dans la distribution de taille des nanoparticules dans ces conditions de travail, en faisant varier la fluence et le nombre d'impulsions. Toutefois, à grand nombre d'impulsions, nous augmentons la probabilité de photofragmentation des nanoparticules présentes dans le liquide. Ceci ne permet pas d'exclure totalement ce mécanisme.

2.1.3.6. *Formation d'un plasma dans l'atmosphère irradiée*

L'effet négatif observé dans nos expériences pourrait être causé par le mécanisme (6) qui implique la notion d'un effet d'écrantage [63]. Comme nous l'avons vu au chapitre 1 au point 2.3, la formation de nanoparticules par ablation laser en milieu liquide est un mécanisme complexe comptant plusieurs étapes. Ce mécanisme pourrait être résumé comme ceci :

- i) Comme la fluence utilisée est plus grande que le seuil d'ablation du matériel irradié, il en résulte une éjection de matériaux provenant de la cible.
- ii) Simultanément à l'ablation de matériaux, il y a formation d'un plasma.
- iii) La température élevée du plasma mène à la vaporisation du liquide environnant.
- iv) Le liquide vaporisé se mélange avec le plasma et augmente la densité et la concentration de l'espèce en question.

Dans, ces deux dernières étapes, le liquide vaporisé est caractérisé par la nucléation des bulles de vapeur et forme une bulle de cavitation [64, 65]. Cette bulle ainsi formée agit comme un écran qui diffuse la lumière, empêchant une partie du flux de photons incidents d'atteindre la cible. Le taux de génération des bulles de vapeur et le rayon de la bulle de cavitation augmentent considérablement avec l'augmentation de la fluence [66, 67]. Par conséquent, la concentration de la solution atteint son maximum à une certaine valeur critique et, si l'énergie du laser est supérieure à celle-ci, l'énergie apportée par le laser devient inefficace et le taux d'ablation diminue ainsi que le taux de nanoparticules en solution.

En conclusion, nous pouvons dire que l'effet négatif observé est probablement dû à la formation du plasma qui crée une bulle de cavitation et des bulles formées par l'évaporation du solvant qui toutes deux agissent comme un écran qui diffuse la lumière incidente. Dans de moindres mesures, nous avons vu que la modification de l'absorbance du solvant irradié, ainsi que la diminution de la taille des nanoparticules par photofragmentation, pouvaient aussi jouer un rôle dans cet effet. De manière à vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé les mêmes expériences dans un solvant aux propriétés très différentes : l'eau.

2.2.Ablation laser dans l'eau

2.2.1. Introduction

Comme nous l'avons vu, l'effet négatif observé est principalement dû à la bulle de cavitation ainsi qu'aux bulles provoquées par l'évaporation du solvant. Cet effet est donc directement lié au solvant utilisé. C'est pourquoi nous allons maintenant comparer les observations précédentes avec les résultats obtenus dans l'eau distillée. En effet, l'eau possède des propriétés physicochimiques différentes de celles de l'éthanol, notamment une densité et une température d'évaporation plus élevées, qui devraient mettre en évidence l'importance du solvant.

2.2.2. Evolution de l'absorption avec F fixé et N variable

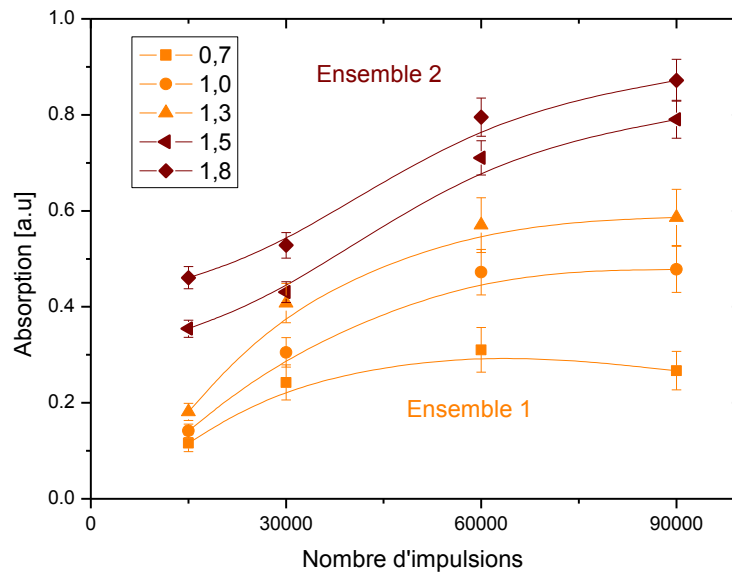


Figure 3.6 : Evolution de l'absorption avec F fixé et N variable, dans l'eau.

Comme pour l'éthanol, nous pouvons définir deux ensembles de courbes au comportement semblable pour la production de nanoparticules.

Le premier ensemble pour $F = 0,7, 1,0$ et $1,3 \text{ J/cm}^2$ est caractérisé par une augmentation de la production de nanoparticules avec l'augmentation du nombre d'impulsions jusque $N = 30000$. Au-delà de 30000 impulsions, le taux de production se stabilise.

Pour le deuxième ensemble de F , c'est-à-dire $1,5$ et $1,8 \text{ J/cm}^2$, l'absorbance de la solution augmente rapidement jusqu'à un nombre total d'impulsions égal à 60000 : après cette valeur, le taux de production augmente moins rapidement. Le deuxième ensemble est caractérisé par un point d'inflexion entre 30000 et 60000 impulsions.

Cette analyse nous montre que l'augmentation du nombre d'impulsions jusqu'à la plage de 60000-90000 n'amplifie pas nécessairement la production de nanoparticules, ceci étant dû à l'effet négatif comme nous l'avons décrit précédemment dans le cas de l'éthanol.

2.2.3. Evolution de l'absorption avec N fixé et F variable

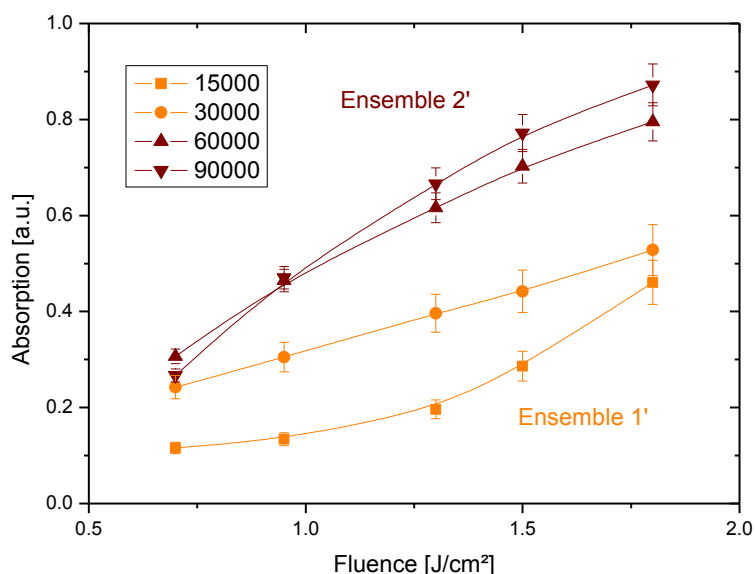


Figure 3.7 : Evolution de l'absorption avec N fixé et F variable, dans l'eau.

A nouveau, nous pouvons définir deux types de comportement, un pour un nombre d'impulsions (N) allant de 15000 à 30000 (ensemble 1') et un autre pour la plage de $N = 60000$ -90000 (ensemble 2'). Cette observation est clairement définie dans l'eau comme dans l'éthanol.

L'ensemble 1' est caractérisé par une augmentation de la production de nanoparticules avec l'augmentation de la fluence. Pour $N = 15000$, le taux de production est faible avant $F = 1,3 \text{ J/cm}^2$ et puis augmente plus rapidement. Pour un nombre d'impulsions = 30000, le rythme de production est presque linéaire avec la fluence. Le second ensemble (2') est caractérisé par une absorption plus élevée. Cependant, les courbes de 60000 et 90000 sont presque confondues, ce qui est probablement une conséquence de l'effet négatif.

2.2.4. Comparaison de l'effet négatif

Nous remarquons que l'effet négatif est toujours présent dans l'eau distillée, mais qu'il est nettement moins marqué que dans l'éthanol. En effet, les courbes pour F fixé et N variable sont bien espacées, ce qui indique que l'absorbance de la solution augmente régulièrement avec la fluence. Cette observation est d'autant plus vraie pour le deuxième ensemble qui présente une séparation comparable aussi bien à faible qu'à grand nombre d'impulsions. Les courbes pour N fixé et F variable ont une croissance régulière et n'atteignent plus un palier. Dans les deux cas, on n'observe plus de

comportement de décroissance des courbes comme nous l'avons vu pour l'éthanol à nombre d'impulsions et fluences élevé.

Il semblerait donc que l'effet négatif est moins ressenti dans l'eau que dans l'éthanol. Cela peut être expliqué par une température d'évaporation plus élevée pour l'eau que pour l'éthanol. En effet, nous n'avons pu observer que très peu (ou pas) de bulles d'évaporation durant l'ablation dans l'eau contrairement à l'éthanol. De plus, la densité plus élevée de l'eau a pour effet de confiner le plasma de manière plus importante, ce qui entraîne une diminution de la taille de la bulle de cavitation. Ceci confirme la prédominance du mécanisme basé sur l'écrantage du rayonnement laser par la bulle de cavitation et les bulles formées par l'évaporation du solvant. En outre, l'absorption de l'eau n'est pas affectée par le traitement laser. Or nous voyons que cet effet négatif est toujours observé, mais dans une moindre mesure. Ceci confirme que le mécanisme (4) proposé par une modification de l'absorption du solvant après irradiation ne peut pas être seul responsable de l'effet négatif.

2.3.Morphologie des nanoparticules

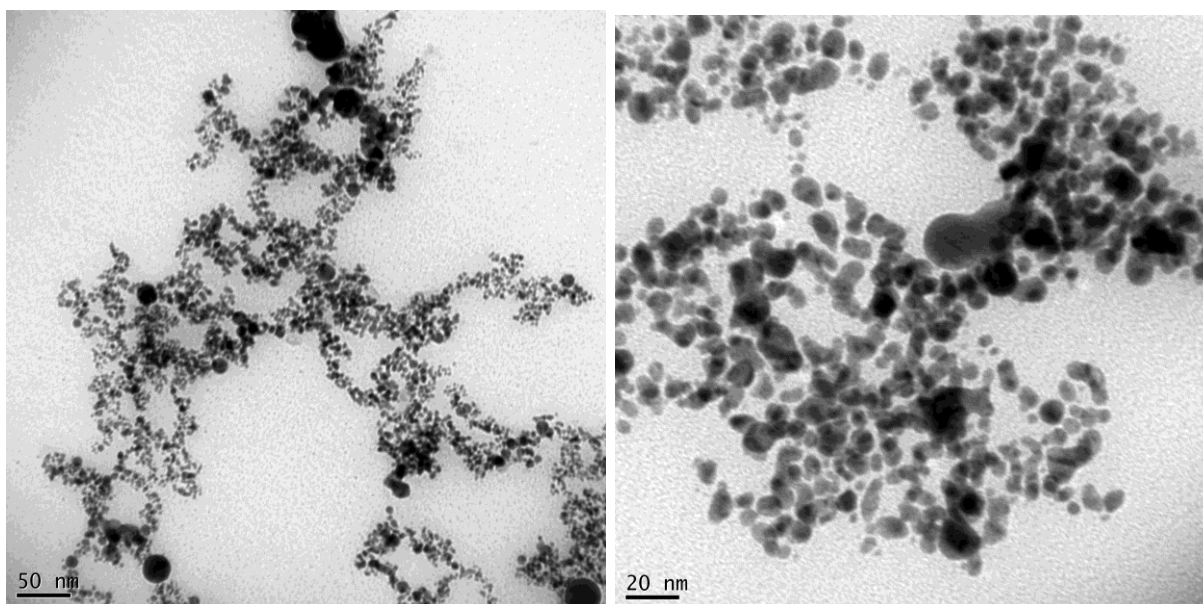


Figure 3.8 : Images TEM de nanoparticules d'or produites dans l'éthanol, $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 60000$.

Les nanoparticules d'or produites dans l'éthanol ont, dans une majorité des cas, un diamètre d'environ 10 nm avec certaines d'entre elles regroupées pour former des agrégats. La plupart des nanoparticules d'or ont une morphologie presque sphérique, mais la formation de nanoparticules anisotropes est aussi fréquente.

Les images affichent certaines particules plus foncées et surtout plus grandes que les autres. Ces grosses nanoparticules peuvent être le résultat d'une éjection directe du substrat lors de l'ablation sous forme de gouttelettes de matière fondue. Ces gouttelettes seraient expulsées par les ondes de choc générées lors de l'impulsion laser. Par conséquent, ces ondes de choc pourraient être directement liées à l'éjection de plus grosses particules. Par ailleurs, ces grosses nanoparticules pourraient aussi se former après l'ablation par coalescence de plus petites nanoparticules. La vérification de ces hypothèses fera l'objet de la deuxième partie de ce travail.

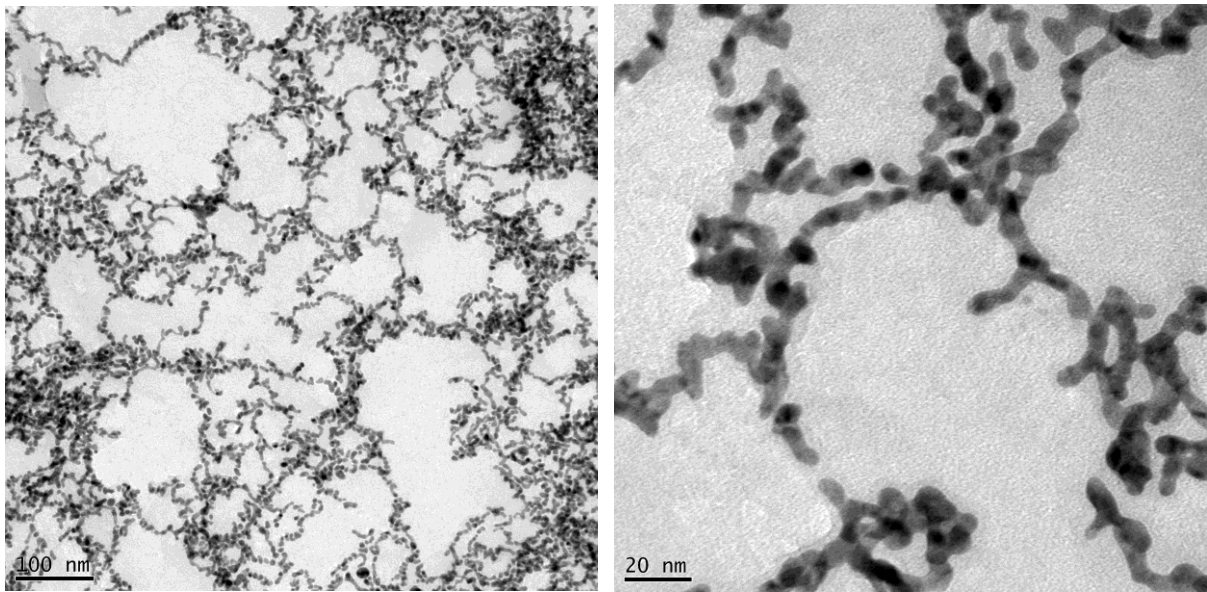


Figure 3.9 : Images TEM de nanoparticules d'or produites dans de l'eau distillée, $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 60000$.

Les nanoparticules d'or produites dans l'eau ont un aspect très différent de celles obtenues dans l'éthanol. En effet, les nanoparticules produites dans l'eau sont de forme beaucoup plus allongée et se rassemblent en chaîne pour finalement former des réseaux complexes de nanoparticules interconnectées. De plus, nous ne distinguons pas de grosses nanoparticules comme dans le cas de l'éthanol. Ceci pourrait être expliqué par la forte polarité de l'eau qui stabilise les nanoparticules en solution qui ressentent, alors, moins le besoin de coalescer entre elles mêmes si des phénomènes d'agréation existent (formation de chaînes).

2.4.Conclusion

En étudiant de manière systématique la synthèse de nanoparticules via la modification de la fluence et du nombre d'impulsions, nous avons mis en évidence la présence d'un « effet négatif » apparaissant pour des conditions de travail où l'énergie injectée est élevée. Cet effet a pour conséquence de réduire le rendement du procédé d'irradiation dans ces conditions. Le mécanisme à l'origine de cet effet a été déterminé en comparant les résultats obtenus dans l'éthanol et dans l'eau. En effet, ce mécanisme est lié à un écrantage du rayonnement par le plasma généré en surface du matériau et par les bulles produites lors de l'irradiation. Ces phénomènes étant dépendants du solvant, nous avons ainsi pu l'identifier. En effet, dans l'éthanol, nous avons observé que l'effet d'écrantage apparaît dans des proportions plus importantes que pour l'eau. Ceci est probablement lié à une température d'évaporation plus faible entraînant un grand nombre de bulles de vapeur qui diffusent le rayon lumineux incident. D'autre part, la densité de l'éthanol plus faible conduit à une expansion plus rapide du plasma, créé par le laser à la cible, ce qui augmente le diamètre de la bulle de cavitation et, en conséquence, masque une plus grande partie du rayonnement laser.

Sur base de ces résultats, nous avons identifié les paramètres « idéaux » de traitement dans ces solvants qui correspondent à une fluence de l'ordre de 1 à 1,5 J/cm² et un nombre d'impulsions compris entre 30000 et 60000. Dans l'eau distillée, choisir ces couples de paramètres permet de contrôler la concentration de la solution sur un large éventail. Dans le cas de l'éthanol, il existe un optimum qui se situe autour de $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ et $N = 60000$. C'est pourquoi, dans la suite de ce travail, nous utiliserons systématiquement ces paramètres laser.

Concernant la morphologie des nanoparticules produites, il est intéressant de remarquer que celles obtenues dans l'eau ont une forme beaucoup plus allongée (comme il a déjà été observé avec une méthode de production différente [68]) que celles obtenues dans l'éthanol. Il semble qu'il y a un avantage réel d'utiliser une solution plus volatile. En effet, un solvant moins dense va permettre au plasma d'avoir une durée de vie plus longue et ainsi laisser aux particules plus de temps pour prendre une forme sphérique qui soit plus stable.

En outre, comme nous l'avons prévu à partir des spectres d'absorption, les images TEM ne révèlent pas d'importantes variations dans la morphologie et la taille des nanoparticules pour des paramètres d'irradiations différentes. En effet, nous avons effectué un test de moyenne sur les statistiques obtenues à partir d'images TEM à différents paramètres laser (pour un même solvant) et il s'est avéré que la différence de population n'était pas significative. Il ressort donc de ces résultats que les tailles des particules produites ne sont pas dépendantes de F et de N dans les gammes utilisées dans ce travail, mais le sont beaucoup plus du solvant utilisé comme déjà observé dans [47].

Par conséquent, nous verrons dans la section suivante comment nous pouvons influencer la morphologie des nanoparticules en modifiant la nature du liquide confinant.

3. Effet des stabilisants

3.1. Introduction

Comme nous l'avons vu, tant dans l'eau que dans l'éthanol, la morphologie des nanoparticules n'est pas régulière et la distribution de taille est importante. De manière à améliorer ces aspects, il est possible d'ajouter en solution des agents stabilisants. Dans le cadre de ce travail, deux types d'agent stabilisant ont été ajoutés au liquide d'ablation : des ligands et des surfactants. (figure 3.10)

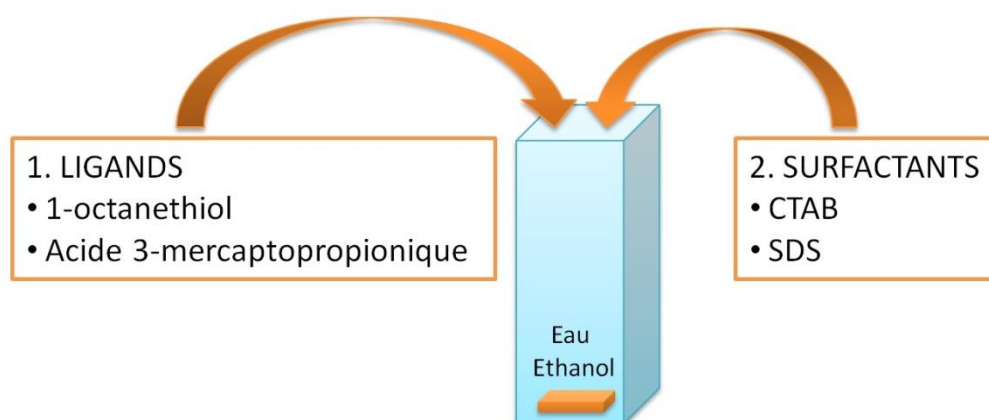


Figure 3.10 : Schéma de l'ajout des deux types de stabilisant.

Les ligands de type mercaptan comme les alcanethiols sont couramment utilisés pour stabiliser les nanoparticules d'or [47]. En effet, les alcanethiols se lient aux nanoparticules (chimisorption) dès l'apparition de celles-ci dans la solution grâce au groupement thiol (SH) qui forme une liaison thiolate avec l'or. De cette façon, une coquille de protection se forme très rapidement autour des nanoparticules constituées par les chaînes hydrocarbonées empêchant ainsi l'aggrégation des nanoparticules par répulsion stérique. (Voir chapitre 1, point 2.4)

Une stabilisation des nanoparticules par des ligands implique donc une liaison covalente entre l'atome de soufre du stabilisant et les atomes d'or de la particule. Ces liaisons peuvent, dans certains cas, modifier la résonance plasmon de surface de la nanoparticule. Suivant l'application, il est intéressant d'avoir des nanoparticules fonctionnalisées ou non. Par exemple, en biologie, les nanoparticules fonctionnalisées seront préférées pour greffer aisément des antigènes ou d'autres

substances actives. A contrario, en photonique, les nanoparticules non fonctionnalisées seront choisies préférentiellement. Pour ces raisons, nous avons dans un deuxième temps envisagé un autre type de stabilisant – les surfactants – qui ne se lie pas de façon covalente aux nanoparticules.

Les surfactants forment une coquille de protection autour des nanoparticules sans s'y lier de manière covalente. En effet, les interactions hydrophiles et hydrophobes sont les seuls moteurs à cette formation particulière en double couche comme montré à la figure 3.11. Une première série de surfactants stabilise la nanoparticule en plaçant leur tête polaire à la surface de celle-ci. Ensuite, une deuxième série de surfactants stabilise l'ensemble du système en isolant les queues hydrophobes du milieu aqueux, cela en dirigeant, cette fois, leur tête polaire vers l'extérieur. L'ensemble du système stabilise la nanoparticule en solution et empêche les phénomènes d'agrégation et de coalescence.

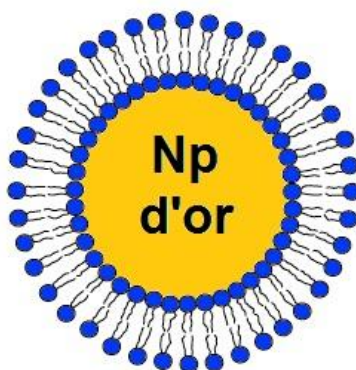


Figure 3.11 : Formation de stabilisation d'une nanoparticule d'or par des surfactants.

En plus de l'objectif principal, qui est d'obtenir des nanoparticules de forme régulière tout en ayant une distribution en taille étroite, l'ajout de stabilisant devrait nous permettre d'identifier l'origine de la population de plus grosses nanoparticules identifiées au point précédent. En effet, soit elles se forment en solution, après ablation, en coalesçant entre-elles, soit elles sont générées directement au moment de l'ablation. Ainsi, si la stabilisation est suffisamment efficace, nous devrions n'obtenir que de très petites nanoparticules telles qu'elles sont générées lors de l'ablation si les grosses nanoparticules se forment post ablation.

Pour rappel, nous ne pouvons pas comparer les spectres de nanoparticules provenant de solutions de nature différente car l'état de surface de celles-ci peut fortement influencer leur résonance plasmon de surface. En outre, nous avons pris des spectres UV-visibles et infrarouges des solutions avec les différents stabilisants avant et après irradiation pour vérifier qu'il n'y avait pas d'interaction entre le rayonnement laser et le stabilisant. Tout comme dans le cas du 1-octanethiol (annexes 3 et 4), nous n'avons détecté aucune différence notable.

3.2. Ligands

3.2.1. 1-octanethiol



3.2.1.1. Introduction

Nous avons étudié de manière détaillée l'ajout d'1-octanethiol dans l'éthanol de manière à (i) évaluer l'influence de ce dernier sur « l'effet négatif » identifié dans la première partie de ce travail et (ii) à évaluer le bénéfice de cet ajout sur la distribution en taille des nanoparticules générées. L'ensemble des spectres d'absorption mesurés se trouve en annexe 2. Pour la première partie de cette étude une solution à 0,001 M en 1-octanethiol a été utilisée tandis que pour la deuxième, la concentration a varié de 0,0001 M à 0,01M.

3.2.1.2. Evolution de l'absorption avec F fixé et N variable

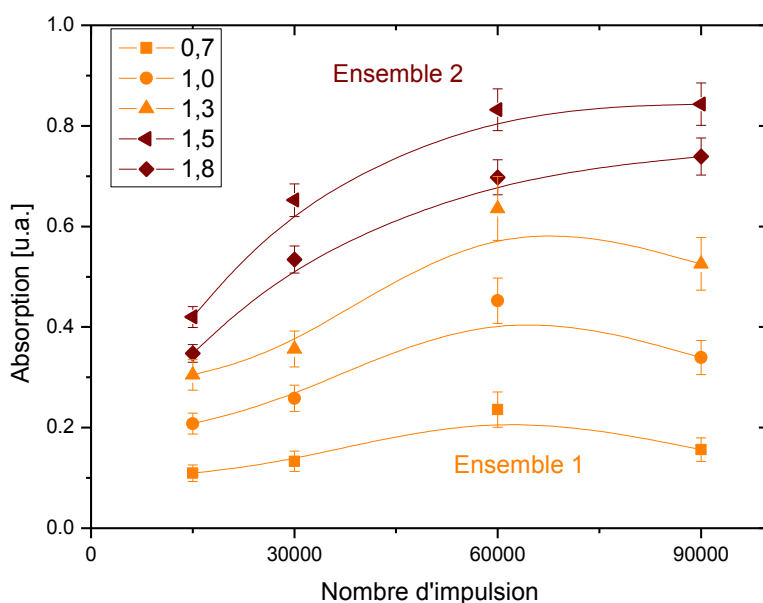


Figure 3.12 : Evolution de l'absorption avec F fixé et N variable, éthanol/1-octanethiol 0,001 M.

Les tendances observées dans la solution contenant du 1-octanethiol sont les mêmes que celles observées pour les deux autres solvants. Un premier ensemble de fluences ($F = 0,7, 1,0$ et $1,3$ J/cm²) est caractérisé par des courbes augmentant lentement jusqu'à 30000 impulsions puis plus rapidement pour atteindre un maximum pour un nombre d'impulsions d'environ 60000. Au-delà de 60000 impulsions, l'absorbance de la solution diminue.

Le deuxième ensemble de fluences ($F = 1,5$ et $1,8$ J/cm²) est caractérisé par une augmentation rapide de l'absorbance de la solution à de faibles nombres d'impulsions. Par la suite,

plus le nombre d'impulsions est important, au moins l'absorbance de la solution va croître rapidement.

Comme dans l'éthanol pur, la séparation entre les courbes n'évolue pas de façon linéaire. Cette tendance est encore plus marquée dans l'éthanol/thiol où la courbe $F = 1,8 \text{ J/cm}^2$ est inférieure à $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$.

3.2.1.3. Evolution de l'absorption avec F fixé et N variable

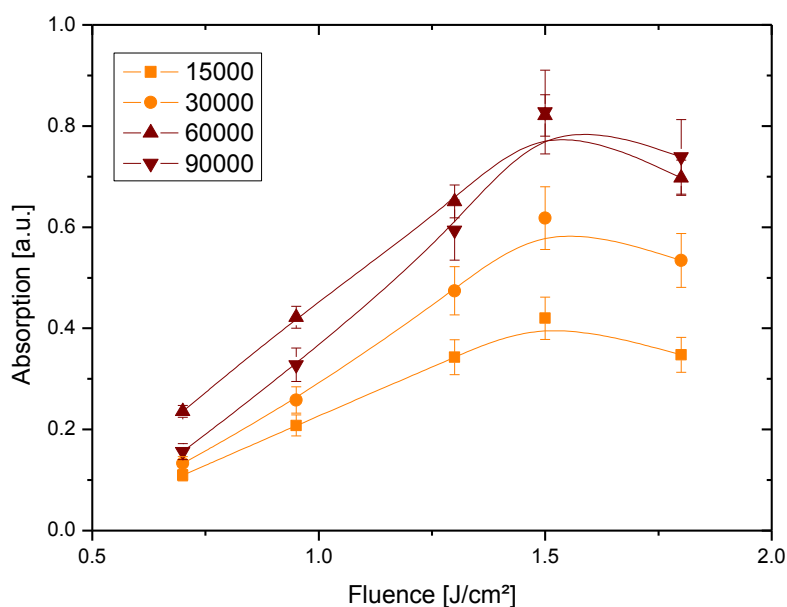


Figure 3.13 : Evolution de l'absorption avec N fixé et F variable, éthanol/1-octanethiol 0,001 M.

Pour toutes les conditions, l'absorption augmente presque linéairement avec la fluence pour un nombre d'impulsions donné. L'absorbance atteint un maximum autour de $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ et diminue ensuite. D'autre part, il faut remarquer que la courbe mesurée pour $N = 90000$ est moins intense que celle mesurée pour $N = 90000$, illustrant de nouveau un « effet négatif » marqué.

Ces résultats montrent que l'ajout de 1-octanethiol provoque une augmentation de l'effet négatif. Les spectres d'absorption (annexe 3) et les spectres infrarouges (annexe 4) de la solution de 1-octanethiol avant et après irradiation ne présentant pas de fluctuation significative, cette augmentation de l'effet négatif proviendrait essentiellement des nombreuses bulles générées par l'évaporation du solvant. La densité plus élevée de bulles pourrait être provoquée par une stabilisation de ces dernières par le 1-octanethiol.

3.2.1.4. Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration en stabilisant

L'évolution des spectres d'absorption des solutions de nanoparticules en fonction de la concentration en stabilisant a ensuite été étudiée, ces derniers sont repris en annexe 5. Nous n'avons pas observé de modifications significatives de la position du pic d'adsorption. Par contre, l'évolution de l'intensité de ce pic est présentée en figure 3.14.

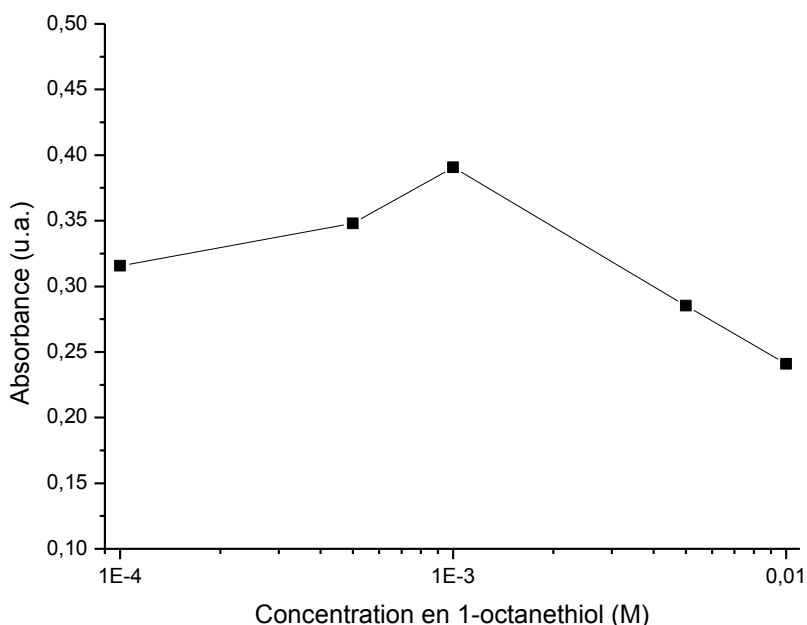


Figure 3.14 : Evolution du maximum d'absorption en fonction de la concentration, 1-octanethiol dans l'éthanol.

Les spectres d'absorption des solutions de nanoparticules synthétisées dans la solution de 1-octanethiol montrent que l'absorbance au niveau de la bande de résonance plasmon est relativement stable avec la concentration de l'agent stabilisant jusqu'à une concentration de 1 milli molaire ; ensuite, elle diminue brusquement. Dans la suite de ce travail, cette concentration particulière sera appelée « concentration critique ». Pour une concentration plus élevée que la concentration critique, nous observons une forte diminution de l'absorbance de la solution qui indique une diminution du taux de production de nanoparticules.

Nous assistons donc à une compétition entre le phénomène de stabilisation des nanoparticules à faible concentration en stabilisant et le phénomène d'écrantage par les bulles d'évaporation stabilisées à plus haute concentration. De plus, à concentration élevée en agent stabilisant, certaines de ces bulles persistent à la surface de la cible le temps de l'ablation. Les bulles en surface de la cible grossissent avec le nombre d'impulsions et coalescent entre-elles pour

finalement masquer la zone qui est ablaté. Quand les bulles deviennent trop grosses, elles quittent la surface et d'autres se reforment (figure 3.15).

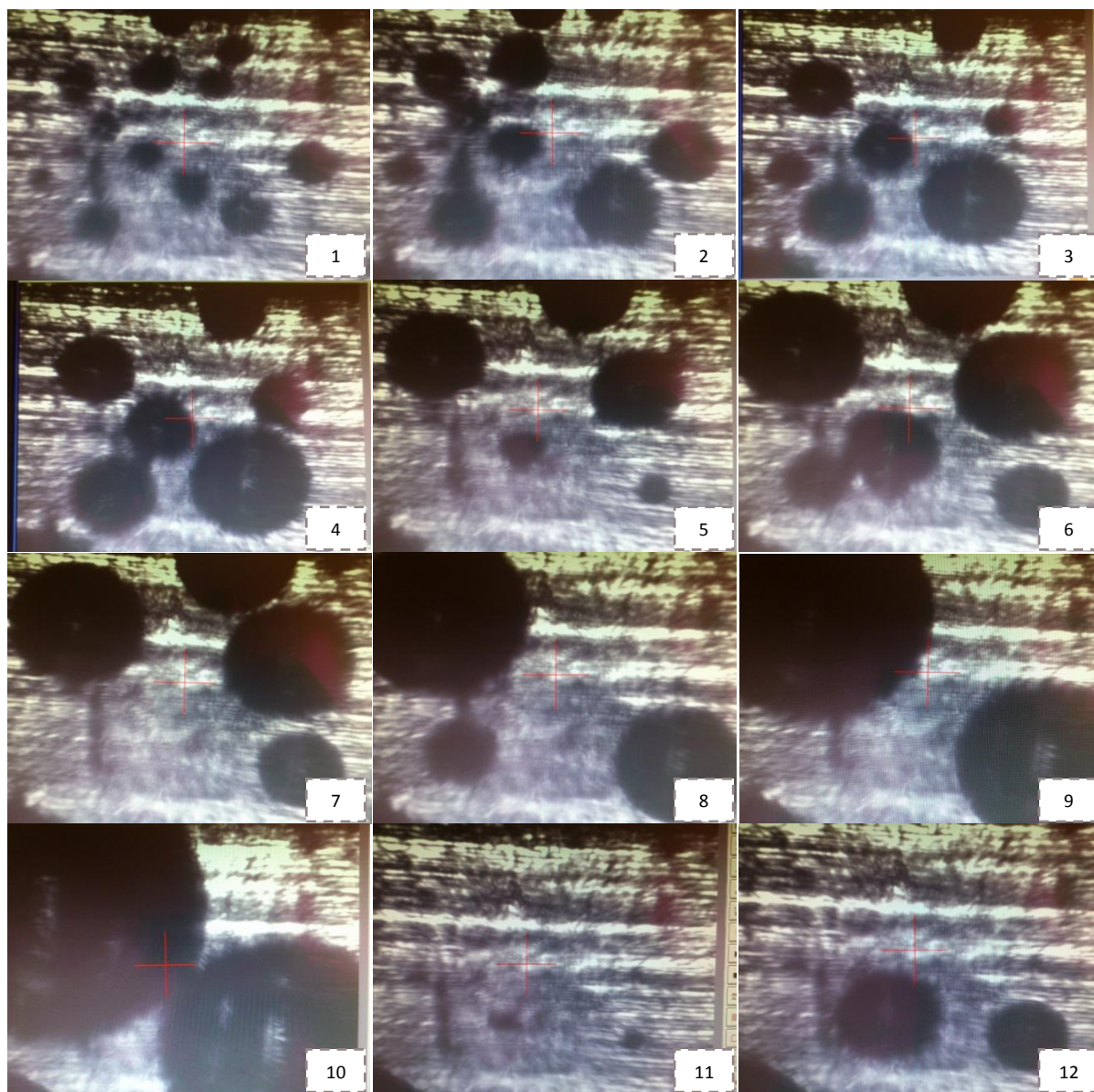


Figure 3.15 : Prise de vue des bulles persistantes en surface de la cible. (Une photo prise environ toutes les deux secondes)

3.2.1.5. Morphologie des nanoparticules

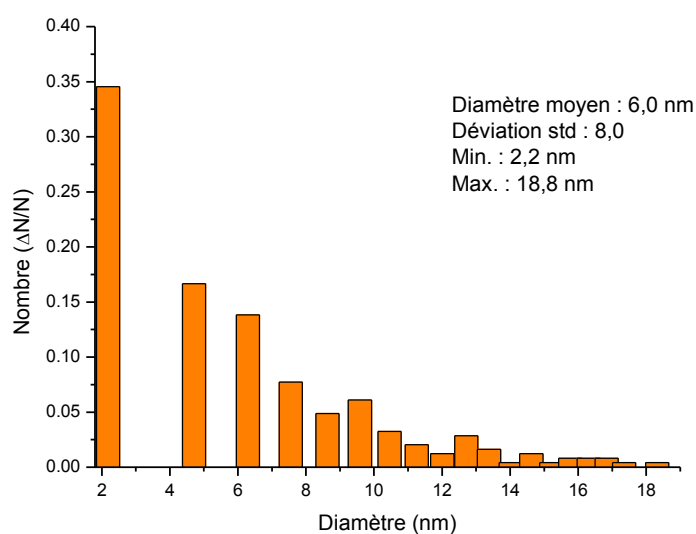
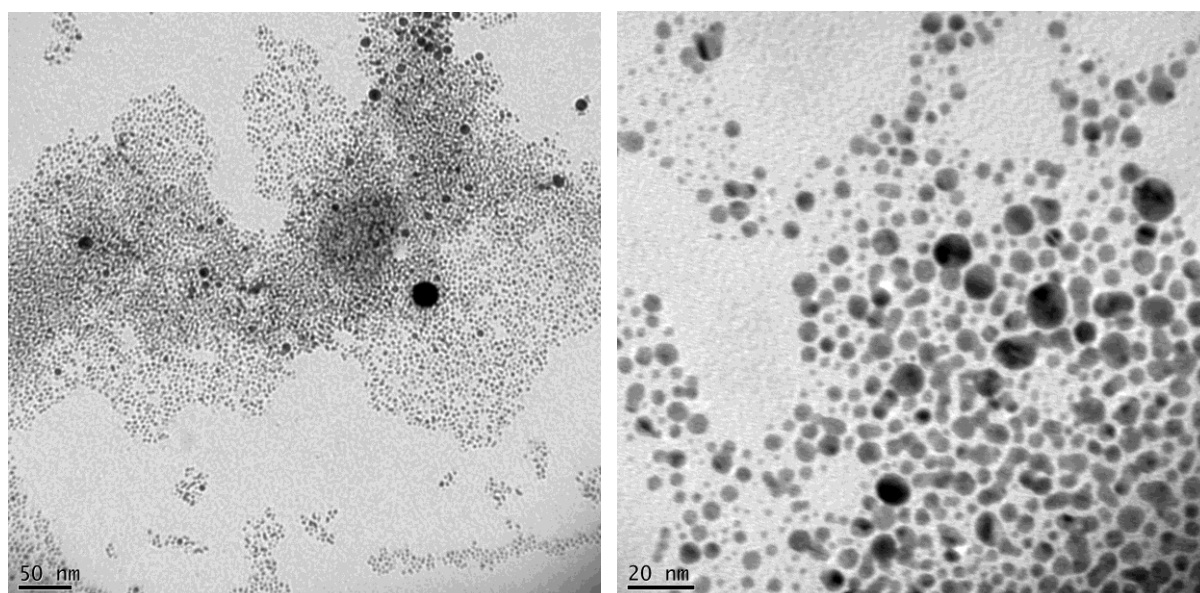


Figure 3.16 : Images TEM de nanoparticules d'or produites dans le 1-octanethiol 0,001 M dans l'éthanol, $F = 1,5$ J/cm², $N = 60000$. Statistique obtenue à partir le l'image de droite.

Les nanoparticules synthétisées dans le mélange éthanol/1-octanethiol 0,001 M ont un aspect semblable à celles produites dans l'éthanol pur. Cependant, elles ont dans la grande majorité des cas une forme sphérique et possèdent une distribution en taille plus étroite avec un diamètre moyen de 6 nm. Puisqu'elles sont suffisamment distinctes, nous avons pu effectuer une statistique sur les nanoparticules produites (figure 3.16). La grande majorité des nanoparticules ont une taille de l'ordre de 2 – 6 nm avec un diamètre moyen de 6 nm.

Les nanoparticules semblent donc protégées directement après ablation par le 1-octanethiol et restent stables en solution. Toutefois, nous remarquons qu'il existe encore un certain nombre de plus grosses particules que la moyenne. Leur présence indique que, soit la stabilisation n'est pas parfaite et que certaines particules coalescent encore entre-elles, soit le fait que de grosses nanoparticules sont éjectées lors de l'ablation laser indépendamment des phénomènes de croissance et de coalescence.

La figure 3.17 reprend les résultats obtenus pour une solution dix fois plus concentrée en 1-octanethiol (0,01 M).

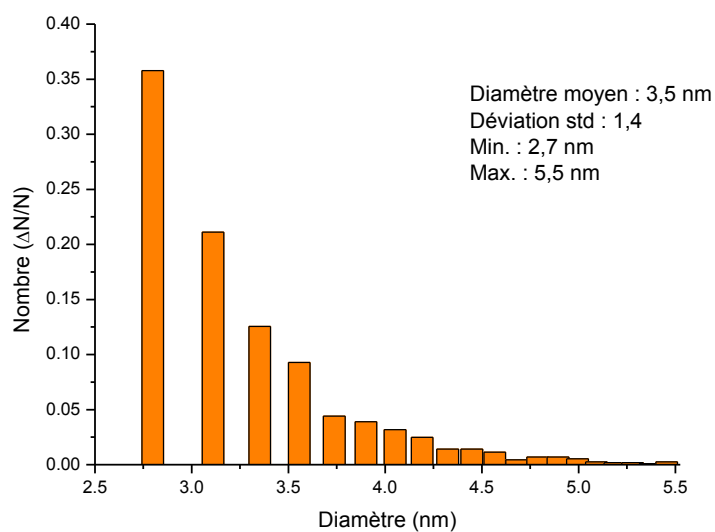
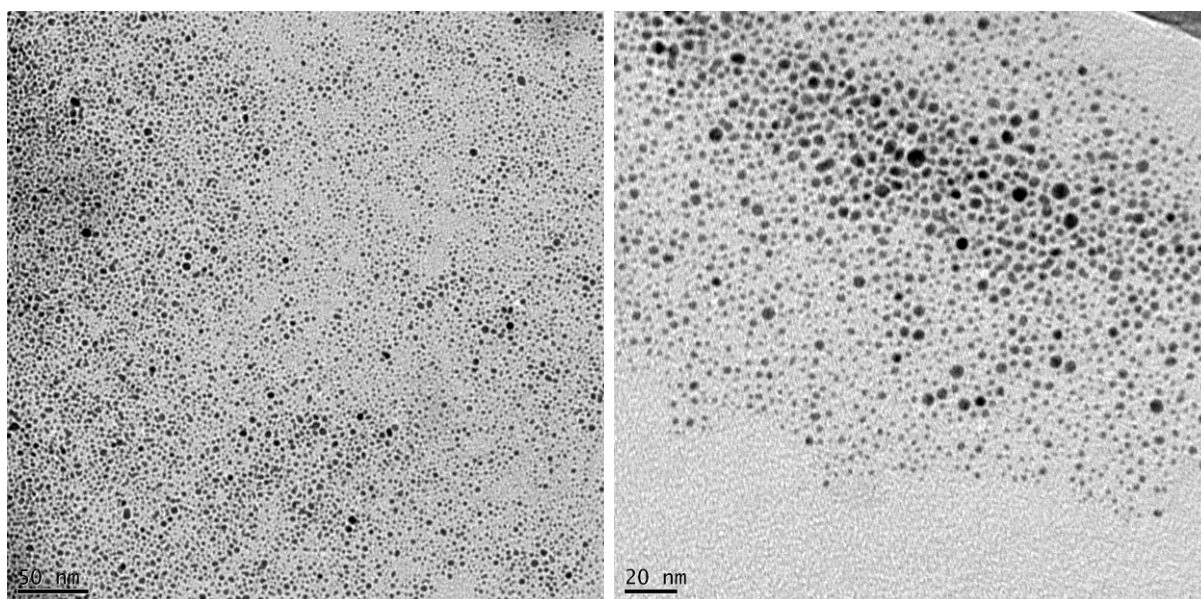
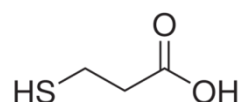


Figure 3.17 : Images TEM de nanoparticules d'or produites dans le 1-octanethiol 0,01M dans l'éthanol, $F = 1,5$ J/cm², $N = 60000$. Statistique obtenue à partir de l'image de droite.

A partir des images TEM ci-dessus ainsi que de la statistique tirée de celles-ci, nous constatons qu'une concentration plus élevée en stabilisant permet d'obtenir des nanoparticules de forme sphérique de manière beaucoup plus régulière. Nous remarquons aussi que la taille moyenne des nanoparticules est réduite avec un diamètre moyen de 3,5 nm contre 6 nm pour une solution dix fois moins concentrée. De la même manière, la déviation standard passe de 8,0 à 1,4, ce qui indique une distribution en taille plus fine. De plus, les grosses nanoparticules distinguées fréquemment dans les solutions moins concentrées semblent beaucoup moins présentes dans ce cas ci. Cependant, dans certaines zones de la grille de TEM (non montré ici), nous pouvons encore les retrouver, mais en quantité très limitée. Comme l'abondance de cette population de grosses nanoparticules est fortement affectée par la concentration en stabilisant, l'hypothèse de leur formation post ablation par coalescence en solution semble confirmée au dépens de celle prévoyant une éjection durant le procédé laser.

3.2.2. Acide 3-mercaptopropionique



3.2.2.1. Dans l'éthanol

Explorons maintenant l'effet de l'acide 3-mercaptopropionique qui est un ligand à hydrophobicité intermédiaire. C'est pourquoi, nous l'avons, dans un premier temps, solubilisé dans l'éthanol, et dans un second, dans l'eau. C'est un ligand de même type que le 1-octanethiol à la différence près qu'il présente un groupement carboxylique en bout de chaîne. Il se lie de la même façon aux nanoparticules d'or.

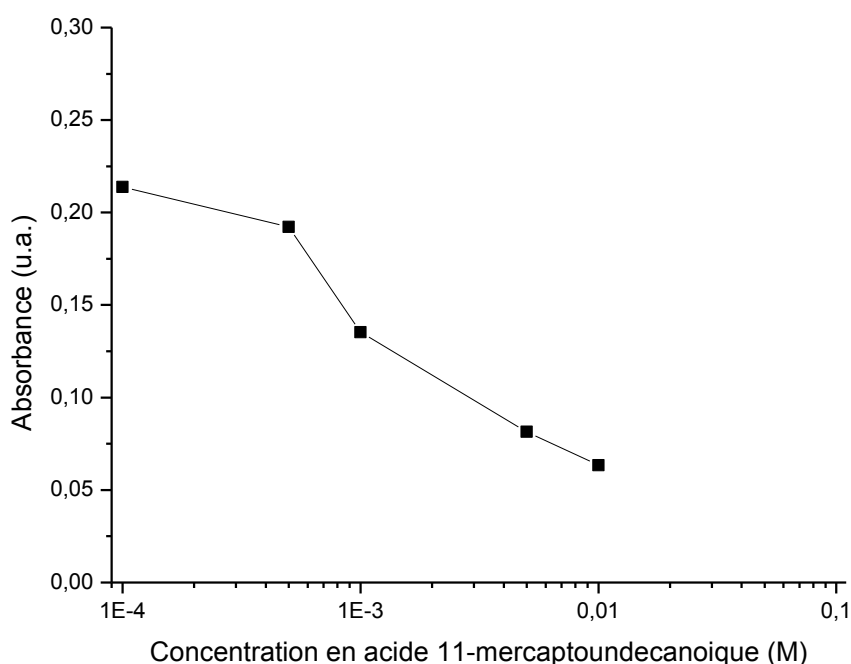


Figure 3.18 : Evolution du maximum d'absorption en fonction de la concentration, acide 3-mercaptopropionique dans l'éthanol.

Les spectres d'absorption indiquent une diminution de la résonance plasmon dès l'ajout du stabilisant (annexe 5). La bande de résonance a tendance à s'aplatir et finit par totalement disparaître pour des concentrations supérieures à un milli molaire. Ceci s'explique par une augmentation de l'écrantage liée à des phénomènes similaires à ceux expliqués au point 4.2.1. Les images TEM nous montrent que les nanoparticules synthétisées sont regroupées en agrégats qui inhibent la résonance plasmon. Par ailleurs, dépassé la concentration critique de 0,001 M, nous n'avons détecté plus aucune particule sur les grilles de TEM.

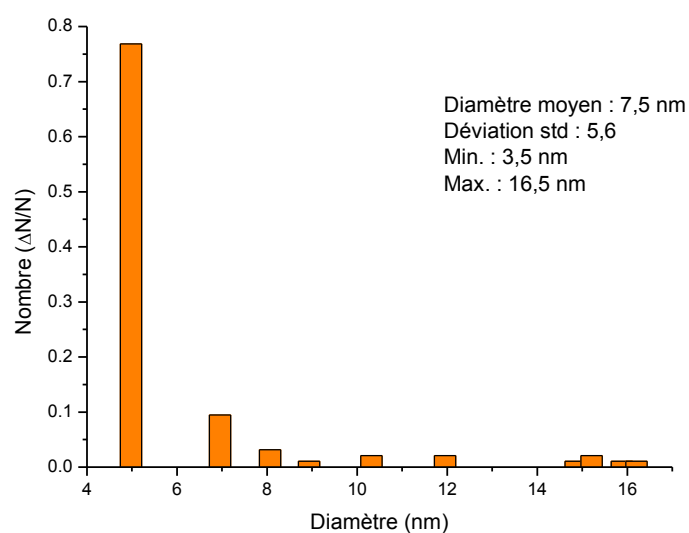
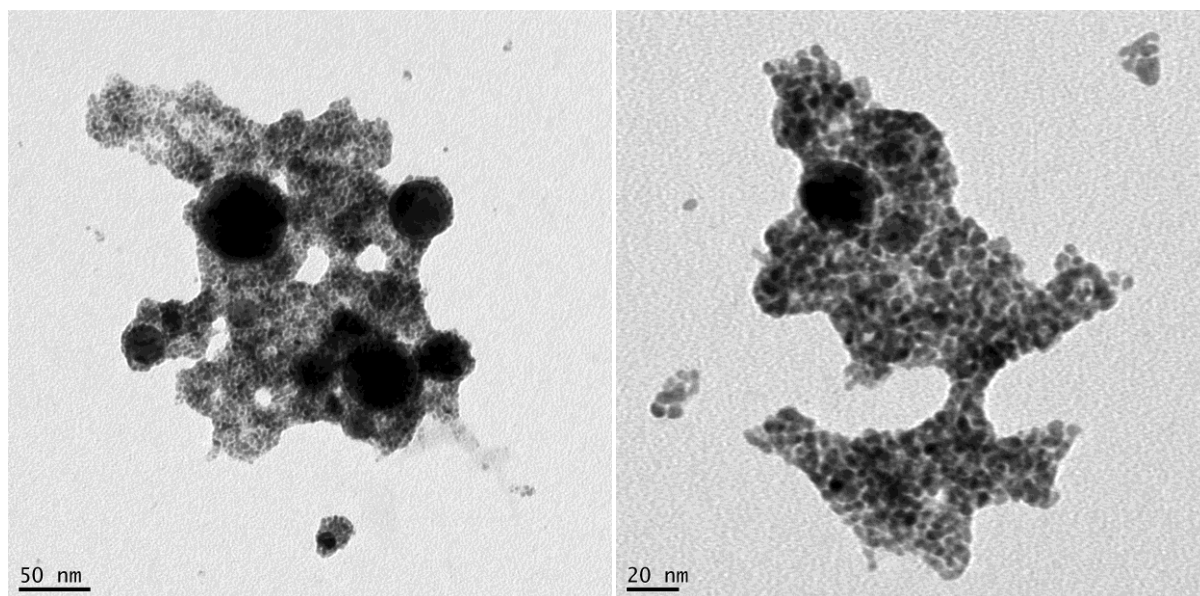


Figure 3.19 : Images TEM de nanoparticules d'or produites dans l'acide 3-mercaptopropionique 0,005M dans l'éthanol, $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 60000$. Statistique obtenue à partir de l'image de droite.

L'agrégation des nanoparticules rend difficile l'analyse statistique de celles-ci, mais nous pouvons toutefois remarquer que nous obtenons une grande majorité de nanoparticules ayant un diamètre autour de 5 nm. Cependant, nous constatons, par la présence de nombreuses grosses particules formées par coalescence, que la stabilisation ne s'effectue pas de manière efficace. Ceci se traduit par une déviation standard élevée. A partir de ces observations, nous constatons que l'utilisation de l'acide 3-mercaptopropionique dans l'éthanol n'est pas idéale. En effet, le groupement carboxylique n'est pas favorable à une bonne dispersion des nanoparticules dans l'éthanol.

3.2.2.2. Dans l'eau

Dans l'eau, l'acide 3-mercaptopropionique joue un rôle beaucoup plus important du fait qu'il possède un groupement hydrophile en bout de chaîne. En effet, en plus de protéger les nanoparticules en formant une coquille autour d'elles, ce groupement va permettre une meilleure stabilisation en dispersant les nanoparticules en solution.

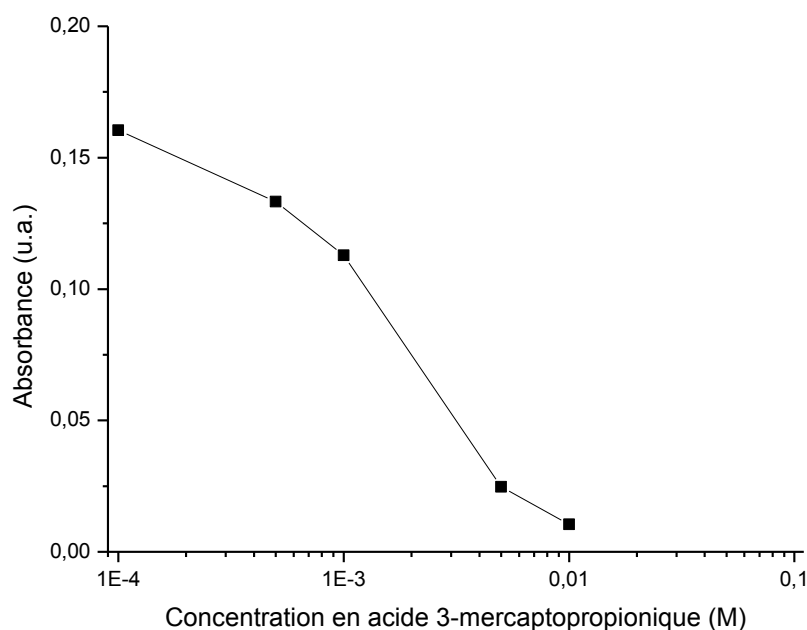


Figure 3.20 : Evolution du maximum d'absorption en fonction de la concentration, acide 3-mercaptopropionique dans l'eau.

Les spectres d'absorption nous montrent une diminution constante de l'absorption au niveau de la bande de résonance plasmon avec l'augmentation de la concentration en stabilisant. Comme dans l'éthanol, la concentration critique est de un milli molaire. Par contre, nous remarquons que pour des concentrations intermédiaires, la partie des spectres aux longueurs d'onde élevée possède des absorbances plus faibles (annexe 5). Ceci indique que les particules synthétisées sont globalement plus petites. Les images TEM confirment ces conclusions.

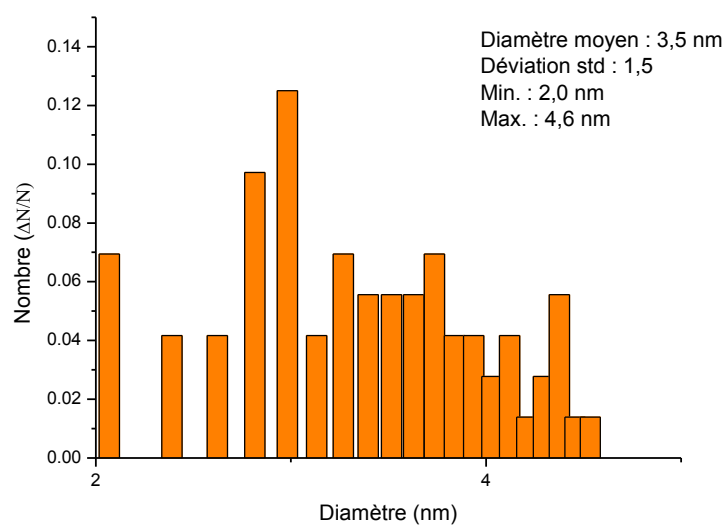
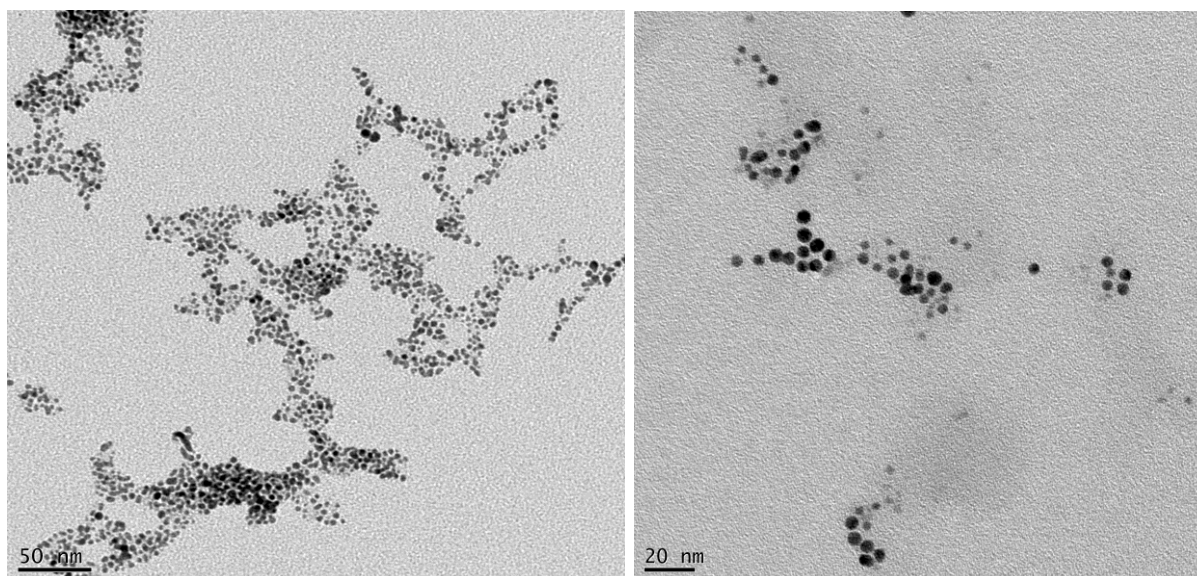
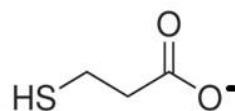


Figure 3.21 : Images TEM de nanoparticules d'or produites dans l'acide 3-mercaptopropionique 0,005M dans l'eau, $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 60000$. Statistique obtenue à partir de l'image de droite.

Les images TEM et la statistique nous montrent que les nanoparticules produites ont une forme très régulière, la plupart du temps sphérique. Avec une déviation standard de 1,5 et une taille moyenne de 3,5 nm, l'acide 3-mercaptopropionique dans l'eau offre donc un contrôle comparable au 1-octanethiol dans l'éthanol. Cependant, nous ne retrouvons plus du tout la formation de grosses particules comme c'était le cas dans certaines zones des grilles de TEM pour le 1-octanethiol.

L'absence totale de ces grosses particules confirme que l'ablation laser ne produit que de très petites nanoparticules avec une taille limite proche des 2 nm. Ainsi, les grosses particules se forment dans le solvant, après ablation, par des phénomènes de croissance et de coalescence une fois que les petits agrégats quittent le plasma. C'est pourquoi, il est possible de réduire leur taille et d'affiner leur distribution en taille en limitant leur croissance par modification de la nature du solvant.

3.2.2.3. Dans l'eau à pH basique



De par son groupement carboxylique, l'acide 3-mercaptopropionique peut offrir une double protection en milieu basique. En effet, en plus de la protection par répulsion stérique, il permet une répulsion électrostatique puisque l'hydrogène acide est déprotoné et crée de cette façon une charge négative en bout de chaîne. L'ensemble des charges autour des nanoparticules provoque leur répulsion. Pour ce faire, nous avons ajouté autant de mole de base forte (NaOH) que de moles d'acide 3-mercaptopropionique.

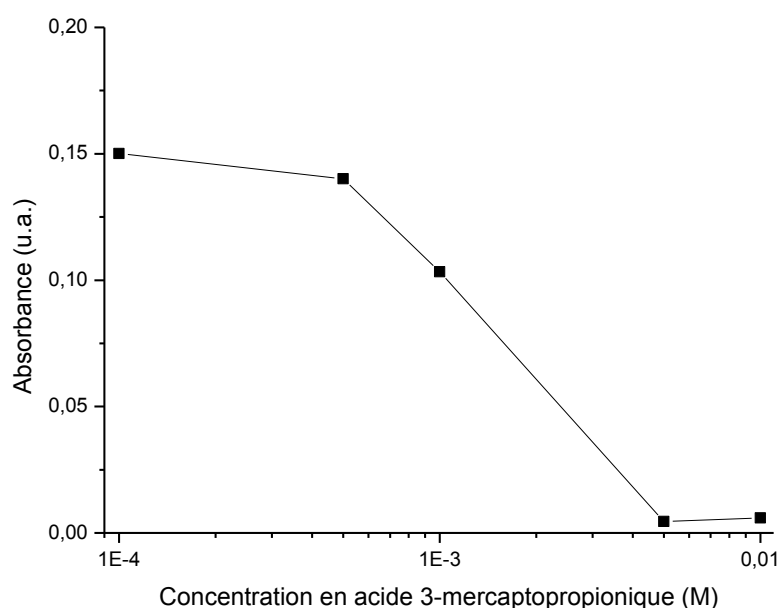


Figure 3.22 : Evolution du maximum d'absorption en fonction de la concentration, acide 3-mercaptopropionique dans l'eau à pH basique.

Les spectres d'absorption obtenus sont semblables à ceux mesurés précédemment. Nous constatons toujours une diminution régulière de l'absorbance en augmentant la concentration en stabilisant. Une fois dépassée la concentration critique de un milli molaire, nous n'observons plus du tout de résonance plasmon.

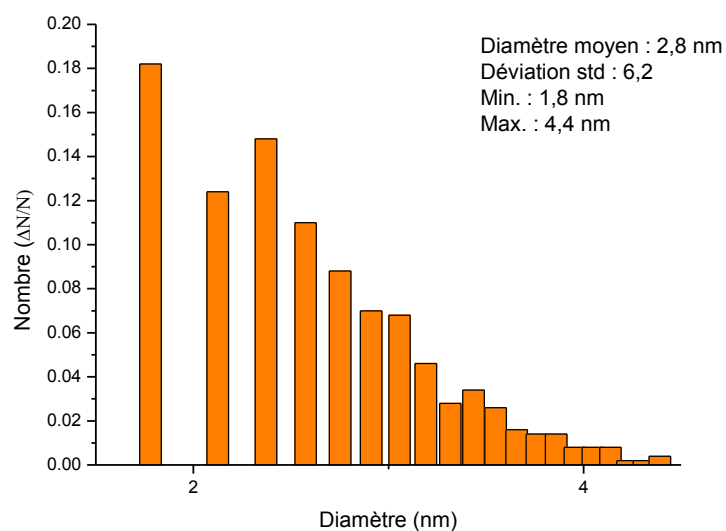
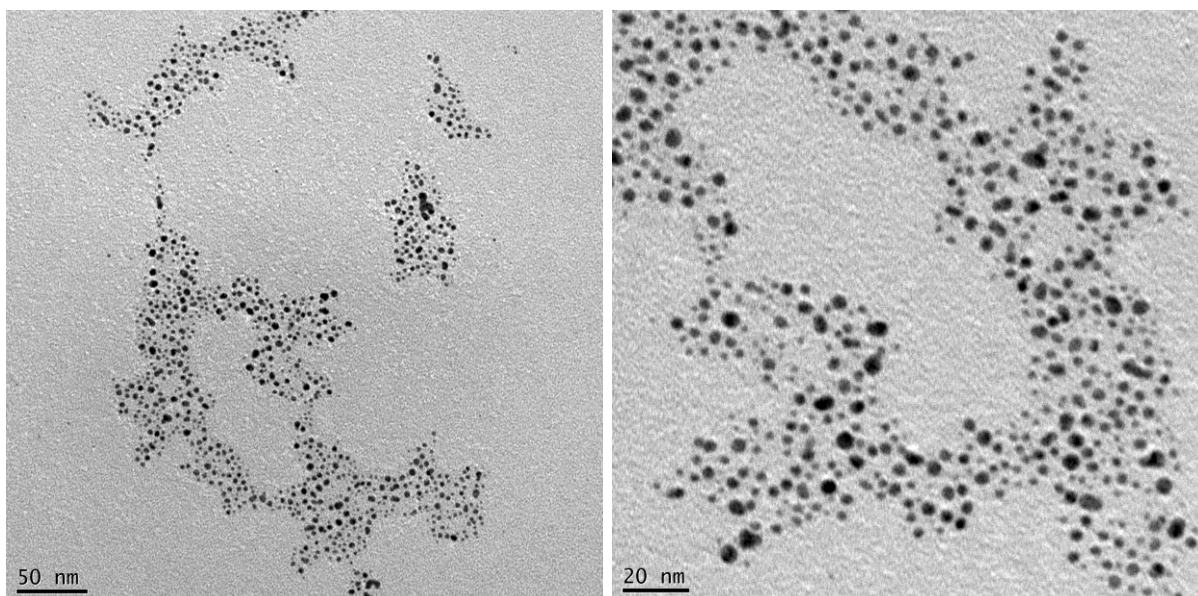
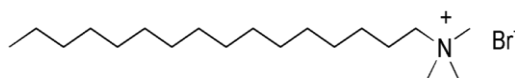


Figure 3.23 : Images TEM de nanoparticules d'or produites dans l'acide 3-mercaptopropionique 0,005M dans l'eau à pH basique, $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 60000$. Statistique obtenue à partir de l'image de droite.

Nous voyons sur les images TEM que la stabilisation en milieu basique à l'aide de l'acide 3-mercaptopropionique est très efficace. Cependant, la séparation des particules ne semble pas beaucoup plus grande qu'à pH neutre. Toutefois, la statistique indique que la taille moyenne des nanoparticules produites est inférieure en passant de 3,5 à 2,8 nm. La déviation standard élevée vient du fait que nous avons pris un plus grand nombre de particules pour effectuer la statistique. Par ailleurs, nous voyons aussi qu'il existe une population non négligeable de petits clusters dont la taille est inférieure à 2 nm. La présence de ces petits agrégats indique que la stabilisation s'opère très rapidement après l'effondrement de la bulle de cavitation évitant ainsi la croissance de bon nombre d'entre eux.

3.3. Surfactants

3.3.1. CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium)



Nous venons de passer en revue les résultats obtenus lors d'une stabilisation par des ligands. Voyons maintenant l'effet de l'ajout de surfactants.

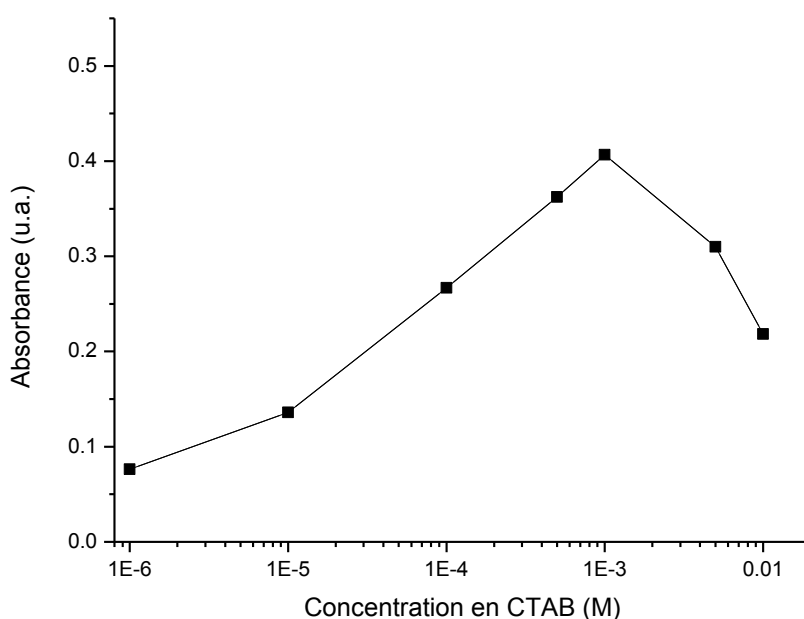


Figure 3.24 : Evolution du maximum d'absorption en fonction de la concentration, CTAB dans l'eau.

L'analyse des spectres d'absorption (annexe 5) montre une constante augmentation de la bande de résonance plasmon jusqu'à une concentration de 0,001 M en CTAB. Cette concentration correspond à la concentration micellaire critique théorique du CTAB qui est de un milli molaire. Une fois dépassé cette concentration, l'excès de surfactant forme des micelles dans l'eau et n'interviendra plus dans la stabilisation des nanoparticules. Au contraire, il stabilisera la bulle de cavitation ainsi que les petites bulles de vapeur en surface de la cible qui réduisent la transmission de l'énergie laser. Nous voyons aussi que la stabilisation s'opère correctement pour des concentrations même très faibles (0,01 mM). En effet, déjà à ces faibles concentrations, nous voyons que la bande de résonance plasmon s'affine fortement par une diminution de l'absorption pour les longueurs d'onde élevées (annexe 5).

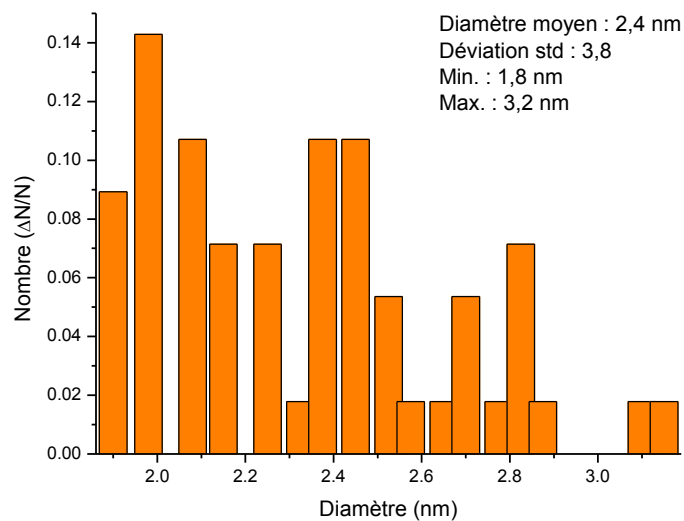
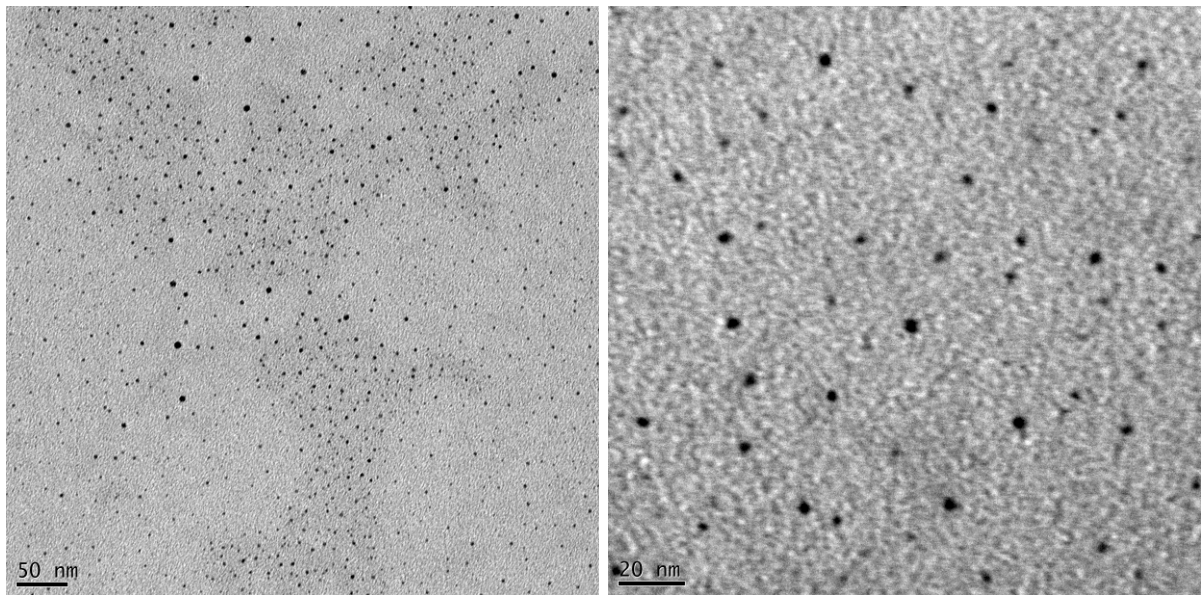
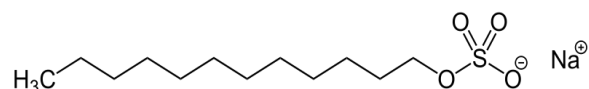


Figure 3.25 : Images TEM de nanoparticules d'or produites dans le CTAB 0,1 % (0,003 M) dans l'eau, $F = 1,5$ J/cm², $N = 60000$. Statistique obtenue à partir de l'image de droite.

Sur les images TEM, nous pouvons remarquer un comportement totalement différent de ce que nous avons vu lors de la stabilisation par ligands. On observe une dispersion aléatoire des nanoparticules sur toute la grille de TEM, contrairement à la stabilisation par des ligands où les nanoparticules avaient tendance à se rassembler. Cette constatation indique une stabilisation très efficace par les surfactants. Ceci est probablement lié à l'épaisseur de la coquille formée par les surfactants qui permet d'« isoler » les particules les unes des autres.

La statistique permet de nous rendre compte de l'efficacité du CTAB pour la stabilisation de nanoparticules d'or dans l'eau. En effet, nous avons une distribution en taille très fine allant de 1,8 nm pour les plus petites à 3,2 nm pour les plus grandes avec un diamètre moyen de 2,4 nm. Cette taille correspond à la taille limite observée jusqu'ici. Ceci nous confirme que l'ablation laser en milieu liquide produit, à la sortie du plasma, de très petites nanoparticules.

3.3.2. SDS (dodécylsulfate de sodium)



Le SDS agit exactement de la même façon que le CTAB à la seule différence que le SDS est un surfactant anionique. Toutefois, les spectres d'absorption sont semblables à ceux obtenus dans les solutions de CTAB (annexe 5).

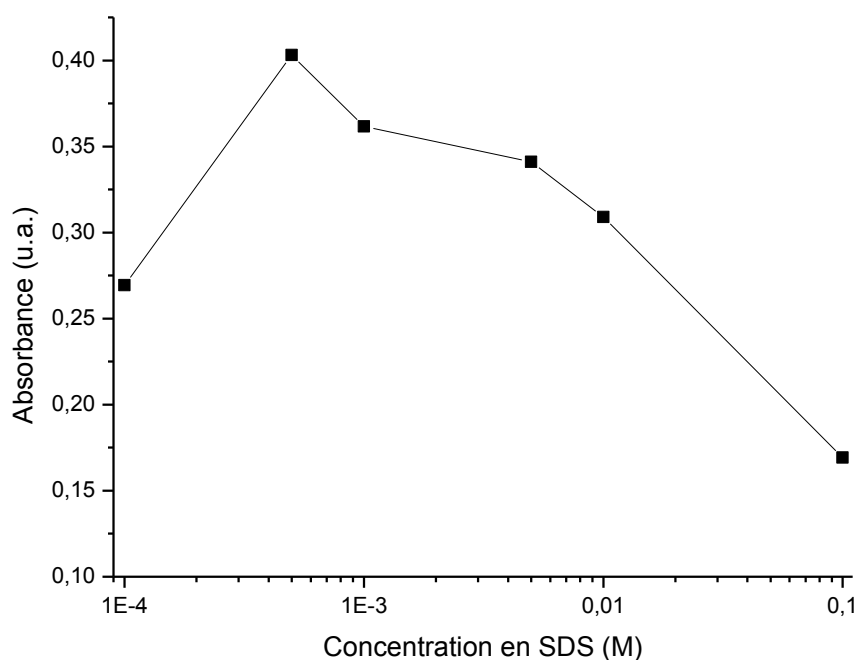


Figure 3.26 : Evolution du maximum d'absorption en fonction de la concentration, SDS dans l'eau.

En effet, dès l'ajout de SDS, la bande de résonance plasmon s'affine tout en ayant une intensité plus importante. L'absorbance des spectres est comparable jusqu'à une concentration de 0,01 M. Cette concentration correspond à la concentration micellaire critique théorique du SDS. Après cette valeur, l'absorbance chute et redevient similaire à celle dans l'eau pure. Cependant la bande d'absorption reste beaucoup plus fine que celle dans l'eau pure.

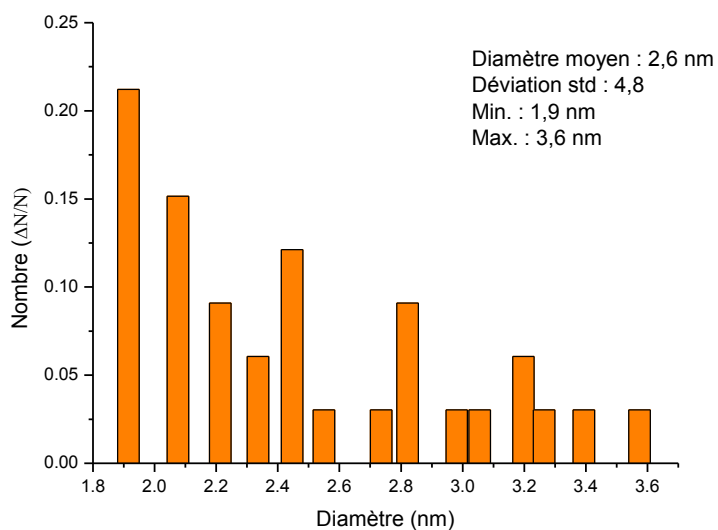
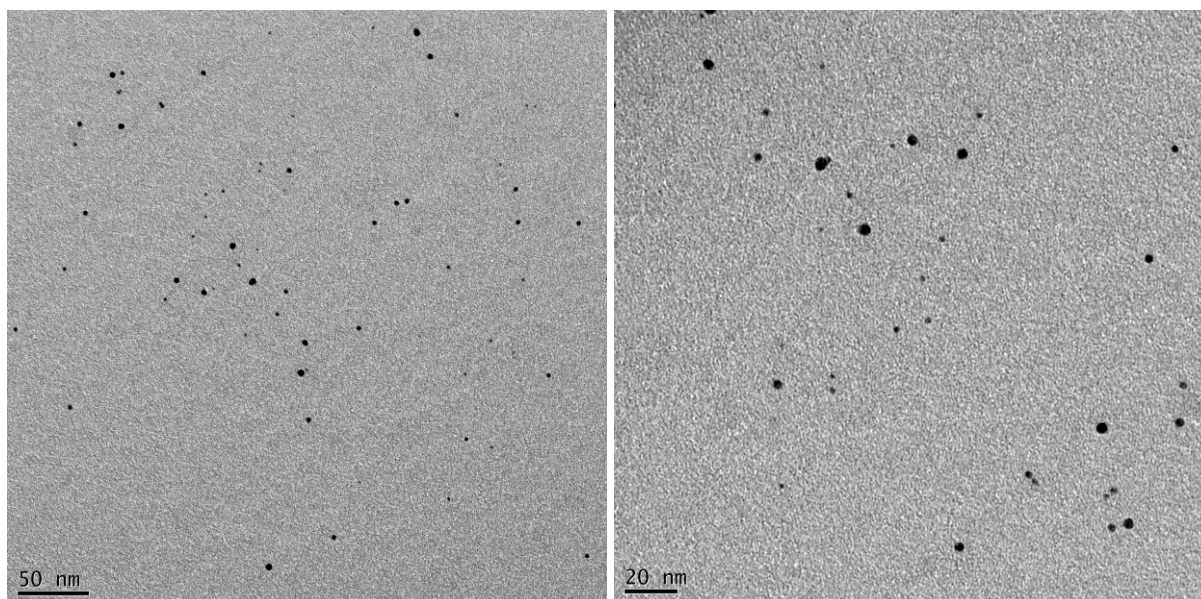


Figure 3.27 : Images TEM de nanoparticules d'or produites dans le SDS 0,005M dans l'eau, $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 60000$. Statistique obtenue à partir de l'image de droite.

Les images TEM ainsi que la statistique nous confirment le comportement similaire prévu par les spectres d'absorption. En effet, les nanoparticules sont aussi bien dispersées que dans le cas du CTAB. De plus, la taille moyenne des nanoparticules est sensiblement comparable avec 2,6 nm contre 2,4 nm pour le CTAB. La distribution en taille est elle aussi semblable, même si la valeur de la déviation standard est légèrement inférieure pour le CTAB. Il apparaît donc que le type de surfactant utilisé (cationique ou anionique) a une influence limitée sur la qualité des nanoparticules synthétisées et donne de bons résultats dans les deux cas.

3.4. Conclusion

Ayant pour objectif de synthétiser des nanoparticules d'or de taille régulière avec une distribution de taille la plus étroite possible, nous avons envisagé d'incorporer directement dans le milieu liquide d'ablation des agents stabilisants. Deux types d'agents stabilisants différents ont été étudiés : il s'agit des ligands et des surfactants. Nous avons vu qu'il était possible d'obtenir de très bons résultats dans les deux cas.

Pour obtenir de petites nanoparticules d'or dans l'éthanol avec une dispersion en taille assez fine, le 1-octanethiol est idéal. Dans l'eau, un plus grand choix s'offre à nous. D'une part, les ligands comme l'acide 3-mercaptopropionique qui donne de très bons résultats, préférentiellement en milieu basique. D'autre part, les surfactants, comme le CTAB ou le SDS, qui présentent une meilleure dispersion des nanoparticules sur les images TEM. Les surfactants ont aussi permis d'atteindre des diamètres moyens très faibles autour de 2,5 nm. En pratique, le type de stabilisation utilisé (ligand ou surfactant) dépendra essentiellement de l'application des nanoparticules d'or.

Il est aussi intéressant de remarquer que la stabilisation des nanoparticules offre une distribution en taille très étroite autour d'un diamètre moyen de quelques nanomètres. Ceci a permis de mettre en évidence que l'ablation laser en milieu liquide produit de très petites nanoparticules avec une taille minimale limite légèrement inférieure à deux nanomètres et une taille maximale n'excédant pas quatre nanomètres. En conséquent, nous avons pu expliquer la provenance des grosses nanoparticules de 20 nm et plus observées dans certains cas. En effet, comme nous ne les retrouvons plus dans les solutions de surfactant par exemple, nous pouvons conclure qu'elles ne sont pas créées dans le plasma lors de l'ablation laser où les agents stabilisants ne peuvent pas agir. Elles se forment donc probablement post ablation en solution par des phénomènes de coalescence des petites nanoparticules produites.

D'autre part, nous avons observé qu'il existait une concentration critique au-delà de laquelle l'absorbance de la solution chute brusquement, ce qui traduit une diminution de la production de nanoparticules. Dans le cas des ligands, cette concentration se situe vers un milli molaire. A cette concentration, les bulles d'évaporation sont fortement stabilisées et peuvent rester à la surface de la cible ce qui empêche une bonne transmission de l'énergie laser. Ce phénomène, mis en évidence pour la stabilisation par le 1-octanethiol, a pu être observé pour chacun des stabilisants employés. Par ailleurs, dans le cas des surfactants cette concentration correspond à la concentration micellaire critique théorique qui varie d'un surfactant à l'autre.

Chapitre 4 : Conclusion générale et perspectives

Les nanoparticules, et celles d'or en particulier, sont de plus en plus étudiées de par l'intérêt technologique qu'elles représentent dans des domaines aussi variés que la biologie, la chimie ou la physique. Les propriétés particulières de ces particules sont liées à leur réactivité exacerbée ou encore à leurs propriétés optiques très intéressantes comme le phénomène de résonance plasmon. Ces dernières sont souvent extrêmement dépendantes de la taille et/ou de la forme de ces particules.

Il est donc important de développer des procédés de synthèse, pouvant être transférés au niveau industriel, permettant de générer des nanoparticules d'or à la taille contrôlée. A l'heure actuelle, les techniques de synthèse les plus répandues sont basées sur la réduction chimique d'un précurseur à base d'or. Le désavantage le plus remarqué de ces techniques est une contamination de surface des nanoparticules par des ions et des résidus d'agents réducteurs ce qui peut être limitant dans le cadre de certaines applications. Des alternatives à ces procédés ont donc été envisagés.

Parmi celles-ci, l'ablation laser en milieu liquide semble très prometteuse. Cette technique basée sur le fractionnement d'or massif génère, en effet, des particules d'or d'une pureté inégalée. Néanmoins, les distributions en taille des particules générées par ce type de procédé restent à l'heure actuelle moins fines que pour les procédés chimiques. Ceci est partiellement lié à l'utilisation de lasers de haute puissance (dizaine de J/cm^2) émettant un rayonnement à une longueur d'onde proche de la longueur d'onde de résonance plasmon des nanoparticules d'or ($\sim 520 \text{ nm}$) qui provoque un fractionnement sélectif (en fonction de la taille) des nanoparticules et donc un contrôle limité de leur taille.

De manière à évaluer l'importance de ces phénomènes, nous avons étudié la génération de nanoparticules d'or par ablation laser dans des liquides en utilisant un laser à excimère KrF émettant à une longueur d'onde de 248 nm. De plus, ce dernier permet de générer de faibles fluences ($< 2 \text{ J}/\text{cm}^2$).

Dans une première partie du travail, nous avons voulu identifier les mécanismes apparaissant lors du phénomène d'ablation dans les liquides. Pour ce faire, nous avons étudié la génération de particules dans l'éthanol. Nous avons mis en évidence l'existence d'un effet d'écrantage lors d'une augmentation importante de la fluence et du nombre d'impulsions. Nous avons montré que cet effet

négligé était principalement dû à la contribution de la bulle de cavitation ainsi qu'aux bulles formées par l'évaporation du solvant. Pour vérifier notre hypothèse, nous avons réalisé une étude similaire dans l'eau. Dans l'eau, nous avons observé que cet effet apparaissait à des fluences plus élevées que dans l'éthanol. L'effet négatif est plus important dans l'éthanol parce que sa température d'évaporation est inférieure à celle de l'eau, ce qui entraîne un grand nombre de bulles de vapeur qui diffusent le rayon lumineux incident. D'autre part, la densité de l'éthanol plus faible conduit à une expansion plus rapide du plasma créé par le laser à la cible, ce qui augmente le diamètre de la bulle de cavitation et ce qui, au final, masque une partie du rayonnement laser de manière plus efficace. Nous avons donc conclu de cette partie du travail qu'une augmentation de puissance déraisonnée ne mène pas à un rendement plus élevé du procédé et que ce phénomène est extrêmement dépendant du solvant utilisé.

Concernant la morphologie des nanoparticules synthétisées, nous avons remarqué que celles obtenues dans l'eau ont une forme beaucoup plus allongée que celles obtenues dans l'éthanol. Il semble qu'il y a un avantage réel d'utiliser une solution plus volatile. En effet, un solvant moins dense va permettre au plasma d'avoir une durée de vie plus longue et ainsi laisser aux particules plus de temps pour prendre une forme sphérique qui est plus stable. En outre, les images TEM n'ont pas révélé d'importantes variations dans la morphologie et la taille des nanoparticules pour des paramètres d'irradiations différentes. En effet, nous avons effectué un test de moyenne sur les statistiques obtenues à partir d'images TEM à différents paramètres laser (pour un même solvant) et il s'est avéré que la différence de population n'était pas significative. La taille des particules produites n'est donc pas dépendante des paramètres laser dans les gammes utilisées dans ce travail, mais le sont beaucoup plus du solvant.

Malgré les résultats satisfaisants en termes de morphologie des particules générées dans l'éthanol et l'eau, la présence de particules de grosse taille a été observée. Cette présence affecte la distribution en taille de nos particules. De manière à améliorer cet aspect des choses, dans la deuxième partie de ce travail, nous avons envisagé l'incorporation d'agents stabilisants dans le solvant pour améliorer la distribution en taille de nos nanoparticules d'or. Deux types d'agents stabilisants ont été étudiés : des ligands et des surfactants. En pratique, le type de stabilisation utilisé (ligand ou surfactant) dépendra essentiellement de l'application des nanoparticules d'or.

Pour les différents stabilisants, nous avons observé qu'il existait une concentration critique au-delà de laquelle l'efficacité du procédé d'ablation était affectée. Dans le cas des ligands cette concentration se situe vers le mM tandis que pour les surfactants, elle correspond à la concentration

micellaire critique théorique. Nous pensons que ce phénomène est lié à la stabilisation, par les stabilisants, des bulles d'évaporation générées à l'interface cible-liquide.

Nous avons remarqué que la stabilisation des nanoparticules offre une distribution en taille très étroite autour d'un diamètre moyen de quelques nanomètres (2-3 nm). Ceci a permis de mettre en évidence que l'ablation laser en milieu liquide produit de très petites nanoparticules avec une taille minimale limite légèrement inférieure à deux nanomètres et une taille maximale n'excédant pas quatre nanomètres. En conséquent, nous avons pu expliquer la provenance des grosses nanoparticules de 20 nm et plus observées dans certains cas. En effet, comme nous ne les retrouvons plus dans les solutions contenant des stabilisants, nous pouvons conclure qu'elles ne sont pas créées dans le plasma lors de l'ablation laser (où les agents stabilisants ne peuvent pas agir) mais par des phénomènes de coalescence dans la solution.

En conclusion, bien qu'il ait été soutenu que les lasers à excimère sont limités pour la synthèse de nanoparticules en raison de leur longueur d'onde qui est éloignée de celle de résonance plasmon des nanoparticules d'or, les données rapportées lors de cette étude montrent le contraire. Il est démontré qu'en travaillant à faible fluence et avec un nombre d'impulsions ajustable, on peut utiliser le laser à excimère pour produire des nanoparticules d'or. La seule limitation qui nous apparaît est qu'il n'est pas possible par la technique d'ablation laser en milieu liquide de produire sélectivement de grosses nanoparticules... mais ceci est vrai pour tout type de laser.

Les perspectives envisageables sont l'étude de l'irradiation de la cible à l'horizontale de manière à ce que les bulles créées par l'évaporation du solvant n'interagissent plus avec le rayonnement laser incident. Une irradiation mobile, c'est-à-dire balayant la surface, permettrait aussi un meilleur résultat en évitant les interactions avec les bulles persistantes à la surface de la cible.

Une étude approfondie de la photofragmentation des nanoparticules en solution serait aussi intéressante pour évaluer les changements de taille et de forme possibles par cette voie.

Une finalité plus applicative serait d'incorporer directement en solution un monomère adapté qui permettrait, en une seule étape, de former un matériau nanocomposite contenant des nanoparticules d'or.

Annexes

Annexe 1

Etapes et réactions conduisant à la formation de molécules excimères dans le cas du laser à excimère pour un mélange Kr-F.

Pompage :	
$e^- + Kr \rightarrow Kr^+ + e^- + e^-$	Production d'ions de gaz
$e^- + Kr \rightarrow Kr^* + e^-$	Production de gaz métastable
$e^- + F_2 \rightarrow F^- +$	Production d'ions d'halogène
$Kr^+ + F^- + M \rightarrow KrF^* + M$	Production de KrF
$Kr^* + F_2 \rightarrow KrF^* + F$	Production de KrF
Émission stimulée :	
$KrF^* + h\nu \rightarrow Kr + F + 2 h\nu (248 \text{ nm})$	Emission laser
Pertes:	
$KrF^* \rightarrow Kr + F + 2 h\nu (248 \text{ nm})$	Emission spontanée
$KrF^* + M \rightarrow Kr + F + M$	Perte de l'état excité par interaction avec un troisième gaz
$KrF^* + M + Kr \rightarrow Kr_2F + M$	Perte de l'état excité par interaction avec un troisième gaz et formation de Kr
$X + 2 h\nu (248 \text{ nm}) \rightarrow X^*$	Absorption de photon

« * » indique l'état excité d'un atome ou d'une molécule.

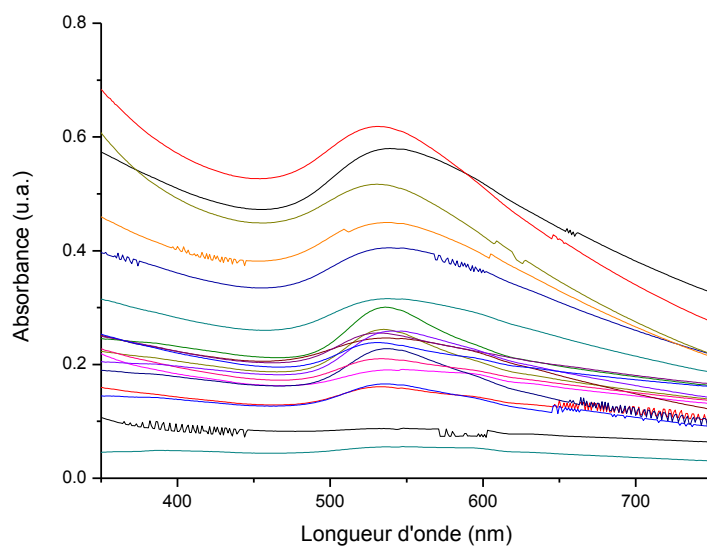
M est le troisième gaz pouvant éventuellement interagir dans la cavité. Dans notre cas, ce troisième gaz est le Néon.

X représente les impuretés présentes dans le mélange de gaz.

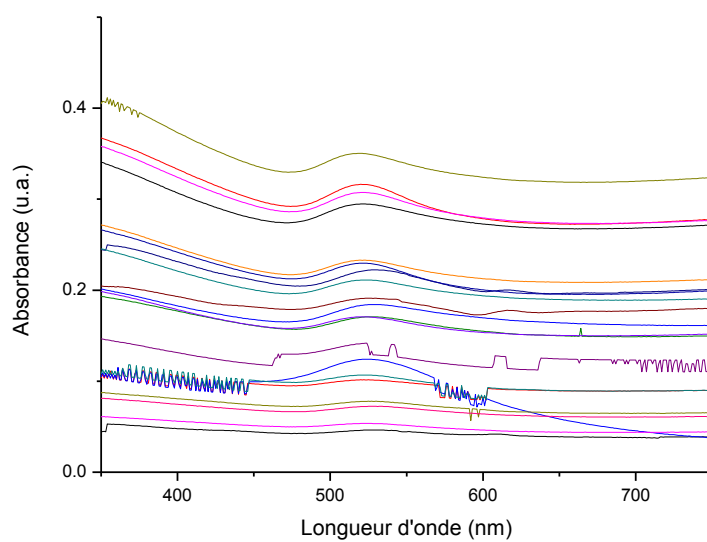
Annexe 2

Série de spectre d'absorption UV-visible des solutions de nanoparticules d'or obtenues à différents paramètres lasers.

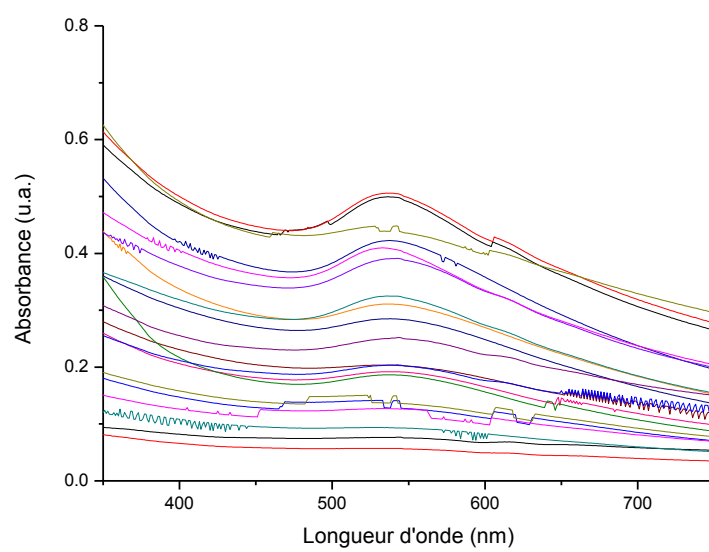
- Ethanol pur



- Eau distillée



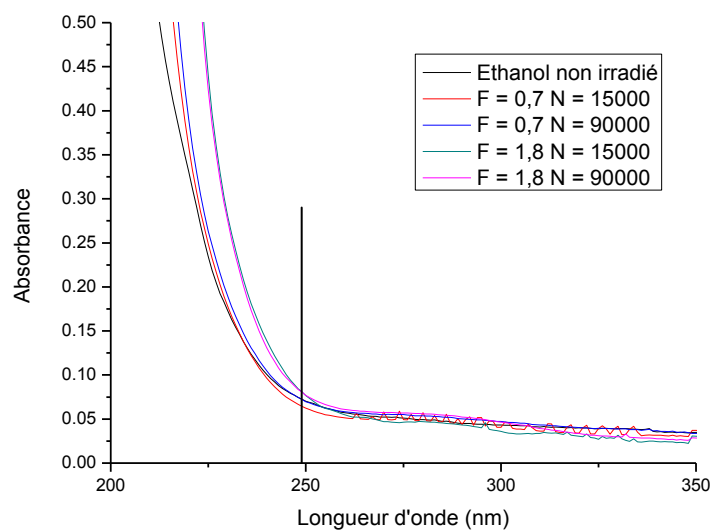
- Ethanol / 1-octanethiol 0,001M



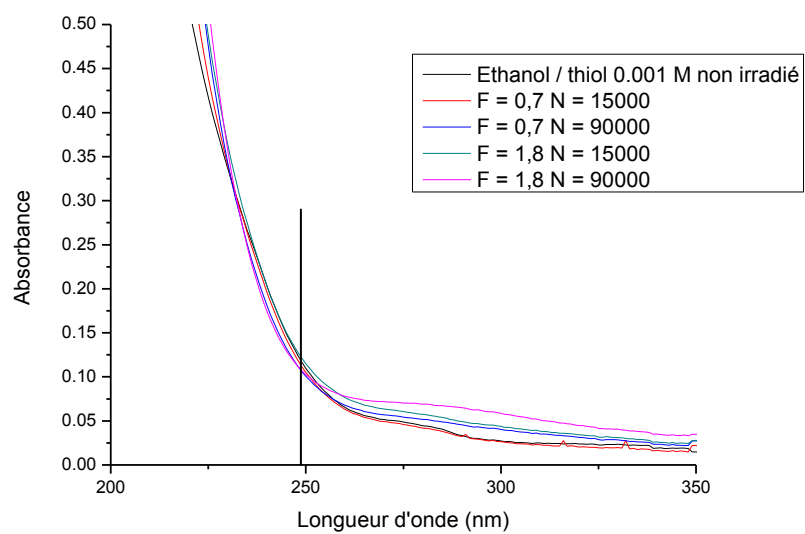
Annexe 3

Spectres d'absorption UV-visible de solvants non irradiés et irradiés à différents paramètres lasers.

- Ethanol



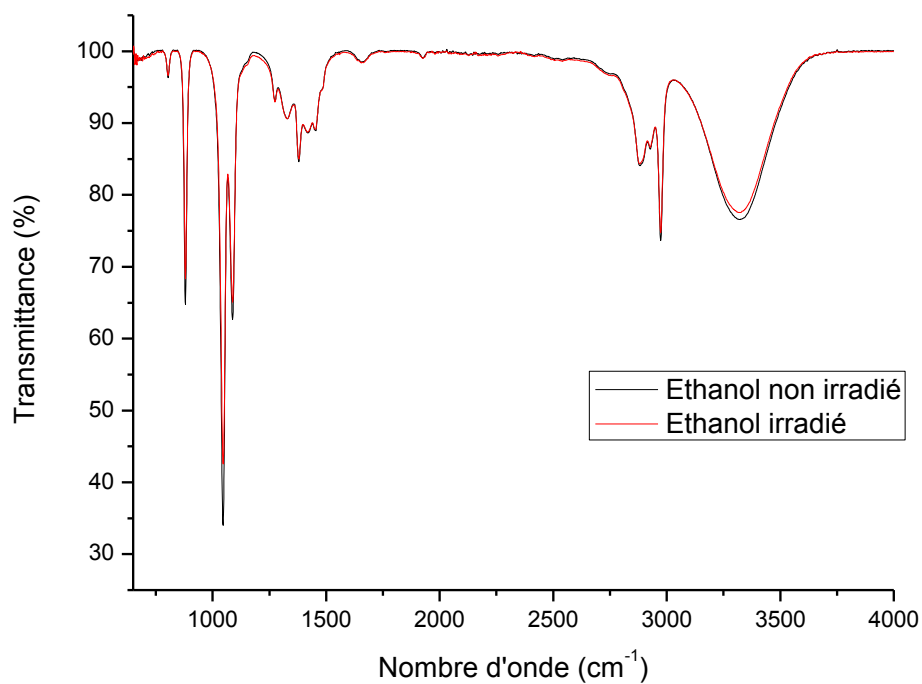
- Ethanol / 1-octanethiol 0,001M



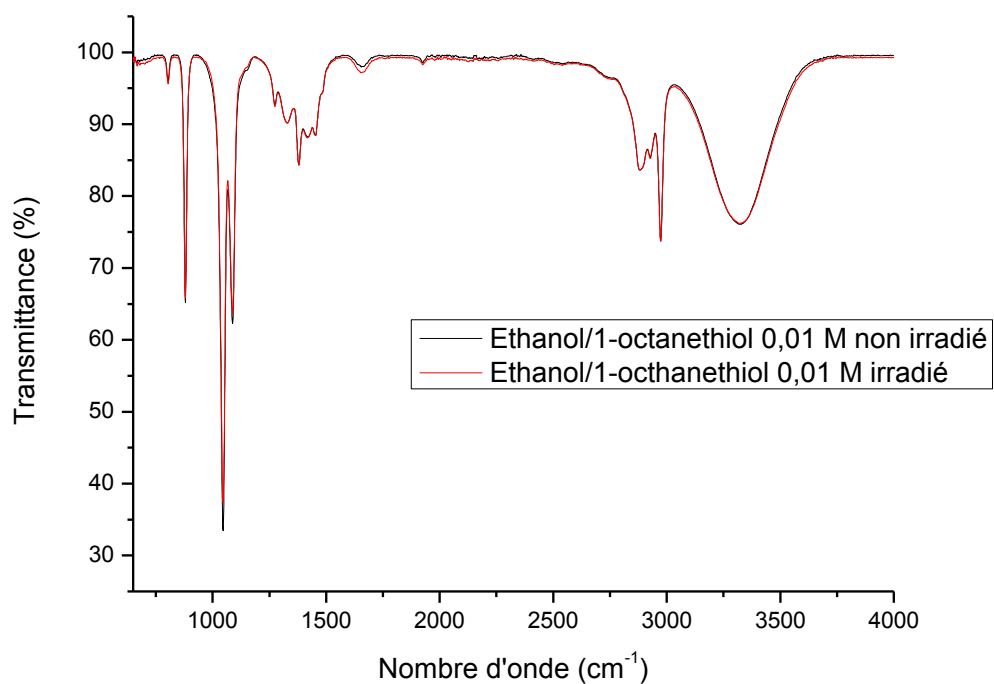
Annexe 4

Spectres infrarouges de solvants non irradiés et irradiés à $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ et $N = 90000$.

- De l'éthanol



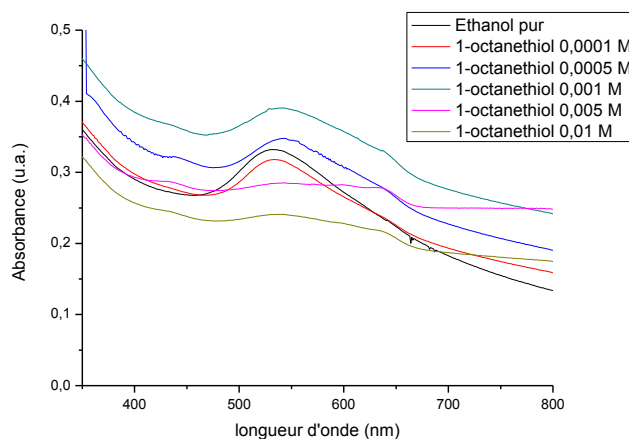
- De l'éthanol/1-octanethiol 0,01 M



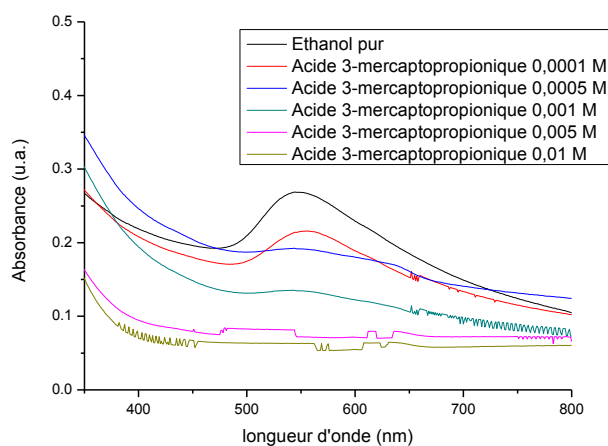
Annexe 5

Spectres d'absorption UV-visible des solutions de nanoparticules d'or obtenues à l'aide de différents stabilisants ($F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ et $N = 90000$).

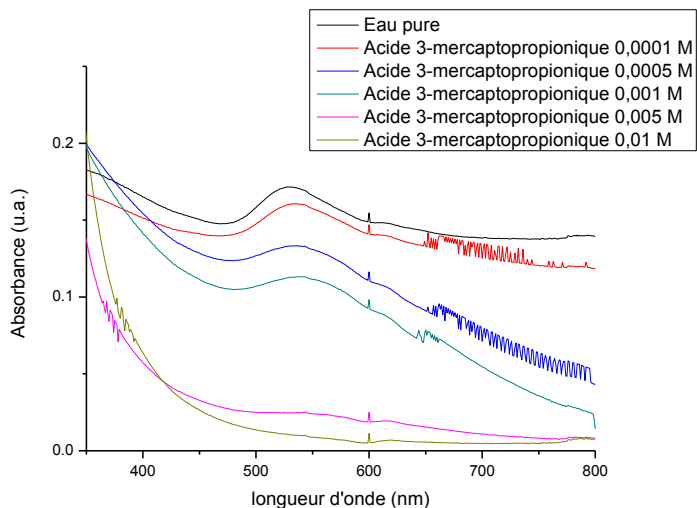
- 1-octanethiol dans l'éthanol



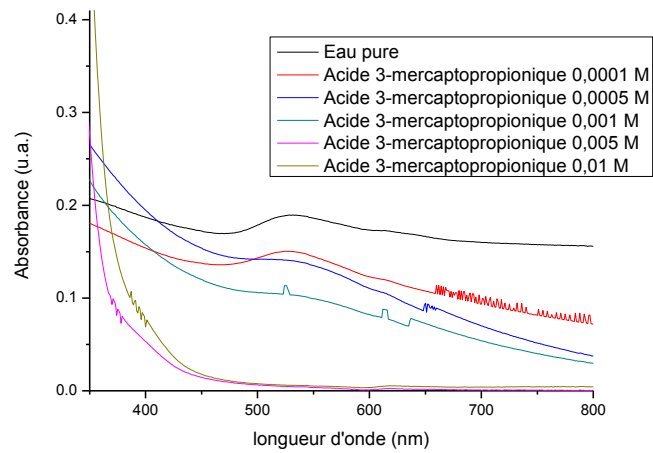
- Acide 3-mercaptopropionique dans l'éthanol



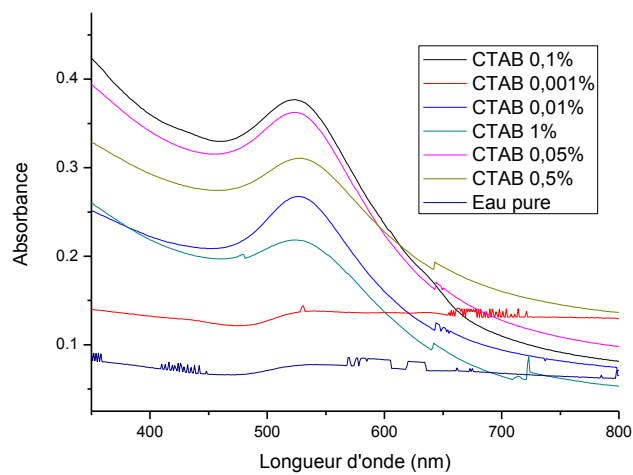
- Acide 3-mercaptopropionique dans l'eau



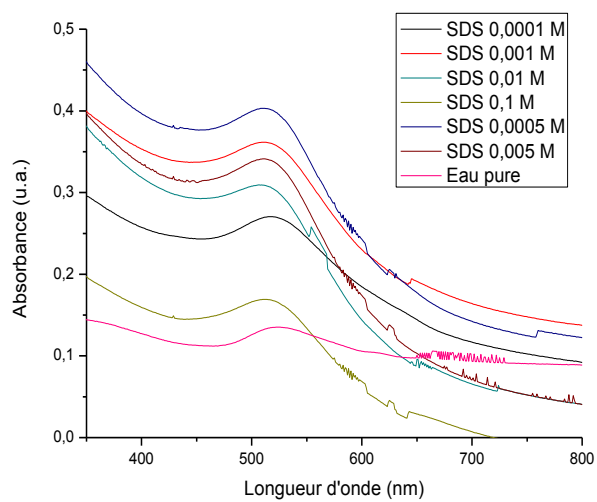
- Acide 3-mercaptopropionique dans l'eau à pH basique



- CTAB dans l'eau



- SDS dans l'eau



Bibliographie

1. M. Faraday, Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. Philos. Trans. R. Soc. 1857, Vol. 147, p. 145.
2. Lahmani, Beéchnac, Houdy, Les nanosciences, 2. Nanomatériaux et nanochimie, édition Belin, 2006.
3. M.Wautelet, Les Nanotechnologies, 2e édition, édition DUNOD, 2006
4. INERIS, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Nanotechnologies, Nanomatériaux, Nanoparticules, Quels impacts sur l'homme et l'environnement ?, 2007.
5. Gogotsi, Nanomaterials handbook, Boca Raton : Taylor & Francis, 2006.
6. Yang, Laser ablation in liquids, Principles and applications in the preparation of nanomaterials, Pan Stanford Publishing, 2012.
7. M.A. El-Sayed, S. Link, Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods, Journal of physical chemistry B, 1999, Vol. 103, pp. 8410-8426.
8. M.-V. Meli, R.B. Lennox, Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticle Arrays Partially Embedded in Quartz Substrates, Journal of physical chemistry C, 2007, Vol. 111, pp. 3658-3664.
9. www.nanocomposix.com/kb/gold/optical-properties (avril 2012).
10. B. Duncan, C. Kim, V. M. Rotello, Goldnanoparticle platforms as drug and biomacromolecule delivery systems, Journal of controlled release, 2010, Vol. 148, pp. 122-127.
11. J. E. Gagner, M. D. Lopez, J. S. Dordick, R.W. Siegel, Effect of gold nanoparticle morphology on adsorbed protein structure and function, Biomaterials, 2011, Vol. 32, pp. 7241-7252.
12. A. Mesbahi, A review on gold nanoparticles radiosensitization effect in radiation therapy of cancer, Reports of pratcal Oncology and radiotherapy, 2010, Vol. 15, pp. 176-180.
13. K.M. Kosuda, J.M. Bingham, K.L. Wustholz, R.P. Van Duyne, 3.09 – Nanostructures and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Comprehensive Nanoscience and technology, 2010, Vol. 3, pp. 263-301.
14. J. Texter, Polymer colloids in photonic materials, Comptes rendus chimie, 2003, Vol. 6, pp. 1425-1433.
15. M. Nogami, S. T. Selvan, H. Song, Chapter 5 – Photonic glasses: Nonlinear optical and spectral hole burning properties, Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices, 2001, pp. 141-162.

16. M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, K. Yamaguchi, The interaction of neutral and charged Au cluster with O₂, CO and H₂, *Applied Catalysis A : General*, 2005, Vol. 291, pp. 27-44.
17. www.insp.upmc.fr/webornano (Groupement de recherche or-nano) (mai 2012)
18. O. Masala, R. Seshadri, Synthesis routes for large volumes of nanoparticles, *Annual Review of Materials Research*, 2004, vol. 34, pp. 41-81.
19. A. Henglein, Physicochemical Properties of Small Metal Particles in Solution: Microelectrode Reactions, Chemisorption, Composite Metal Particles, and the Atom-to-Metal Transition, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97, pp. 547-5471.
20. T. Fujimoto, S. Terauchi, H. Umehara, I. Kojima, et W. Henderson, Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts, *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, pp. 1057-1060.
21. M. T. Reetz, W. Helbig, Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, vol. 116, pp. 7401-7402.
22. H. Y. Ma, B. S. Yin, S. Y. Wang, Y. L. Jiao, W. Pan, S. X. Huang, S. H. Chen, F. J. Meng, Synthesis of silver and gold nanoparticles by a novel electrochemical method, *Chemphyschem*, 2004, vol. 5, pp. 68-75.
23. M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2009, vol. 10, pp. 33-56.
24. J. D. Aiken, R. G. Finke, A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters : Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 1999, vol. 145, pp. 1-44.
25. S. Petersen, S. Barcikowski, Conjugation Efficiency of Laser-Based Bioconjugation of Gold Nanoparticles with Nucleic Acids, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, pp. 19830-19835.
26. O. Van Overschelde, Traitement et structuration de films minces de dioxyde de titane par laser à excimère, thèse, UMH, 2009.
27. A. Takami, H. Kurita, S. Koda, Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, vol. 103, pp. 1226-1232.
28. K. Yamada, K. Miyajima, F. Mafune, Thermionic emission of electrons from gold nanoparticles by nanosecond pulse-laser excitation of interband, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, pp. 11246-11251.
29. A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, pp. 7910-7917.
30. G. W. Yang, Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals, *Progress in Materials Science*, 2007, vol. 52, pp. 648-698.

31. V. Amendola, M. Meneghetti, Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, pp. 3805-3821.
32. A. V. Kabashin, M. Meunier, Laser ablation-based synthesis of nanomaterials, *Recent advances in laser processing of materials*, European Materials Research Society - Elsevier, 2006, pp. 1-36.
33. A. Henglein, Physicochemical Properties of Small Metal Particles in Solution: Microelectrode Reactions, Chemisorption, Composite Metal Particles, and the Atom-to-Metal Transition, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97, no. 21, pp. 547-5471.
34. J. Neddersen, G. Chumanov, T. M. Cotton, Laser-ablation of metals - A new method for preparing SERS active colloids, *Applied Spectroscopy*, 1993, vol. 47, no. 12, pp. 1959-1964.
35. S. K. Yang, W. P. Cai, H. B. Zeng, Z. G. Li, Polycrystalline Si nanoparticles and their strong aging enhancement of blue photoluminescence, *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 104, pp. 235161-235165.
36. O. R. Musaev, J. M. Wrobel, D. M. Wieliczka, V. Dusevich, M. B. Kruger, Formation of InP nanoparticles by laser ablation in an aqueous environment, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 2008, vol. 40, pp. 3147-3150.
37. K. V. Anikin, N. N. Melnik, A. V. Simakin, G. A. Shafeev, V. V. Voronov, A. G. Vitukhnovsky, Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids, *Chemical Physics Letters*, 2002, vol. 366, pp. 357-360.
38. P. S. Liu, W. P. Cai, H. B. Zeng, Fabrication and size-dependent optical properties of FeO nanoparticles induced by laser ablation in a liquid medium, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, pp. 3261-3266.
39. Z. Haibo, C. Weiping, L. Yue, H. Jinlian, L. Peisheng, Composition/structural evolution and optical properties of ZnO/Zn nanoparticles by laser ablation in liquid media, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, pp. 18260-18266.
40. C. H. Liang, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, Preparation of ultrafine TiO₂ nanocrystals via pulsed-laser ablation of titanium metal in surfactant solution, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2005, vol. 80, pp. 819-822.
41. L. Yang, P. W. May, L. Yin, J. A. Smith, K. N. Rosser, Ultra fine carbon nitride nanocrystals synthesized by laser ablation in liquid solution, *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, vol. 9, pp. 1181-1185.
42. Q. X. Liu, C. X. Wang, G. W. Yang, Nucleation thermodynamics of cubic boron nitride in pulsed-laser ablation in liquid, *Physical Review B*, 2005, vol. 71, no. 15, pp. 1554221-1554226.
43. G. Compagnini, A. A. Scalisi, O. Puglisi, Ablation of noble metals in liquids: a method to obtain nanoparticles in a thin polymeric film, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, vol. 4, pp. 2787-2791.
44. A. V. Kabashin, M. Meunier, Laser ablation-based synthesis of functionalized colloidal nanomaterials in biocompatible solutions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2006, vol. 182, pp. 330-334.

45. V. Amendola, M. Meneghetti, Controlled size manipulation of free gold nanoparticles by laser irradiation and their facile bioconjugation, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, vol. 17, pp. 4705-4710.
46. S. Petersen, J. Jakobi, S. Barcikowski, In situ bioconjugation--Novel laser based approach to pure nanoparticle-conjugates, *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, pp. 5435-5438.
47. D. Yang, S. Lee, B. Chen, S. Nikumb, Fabrication of gold nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media, *Journal of laser micro/nanoengineering*, 2008, Vol. 3, pp. 147-151.
48. B.Xu, R.G. Song, P.H. Tang, J. Wang, G.Z. Chai, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, Preparation of Ag nanoparticles colloid by pulsed laser ablation on distilled water, *Key Engineering materials*, 2008, 373-374, pp. 346-349.
49. D. Riabinina, J. Zhanng, M. Chaker, J. Margot, D. Ma, P. Tijssen, Control of plasmon resonance of gols nanoparticles via excimer laser irradiation, *Applied physics A*, 2011, Vol. 102, pp. 153-160.
50. Y. Badr, M.A. Mahmoud, Excimer laser photofragmentation of metallic nanoparticles, *Physics letters A*, 2007, Vol. 370, pp. 158-161.
51. Z. Y. Zhong, K. B. Male, J. H. T. Luong, More recent progress in the preparation of Au nanostructures, properties, and applications, *Analytical Letters*, 2003, vol. 36, pp. 3097-3118.
52. J. A. Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchison, Toward greener nanosynthesis, *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, pp. 2228-2269.
53. F. Mafune, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, vol. 105, pp. 5114-5120.
54. S. Petersen, J. Jakobi, S. Barcikowski, In situ bioconjugation--Novel laser based approach to pure nanoparticle-conjugates, *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, pp. 5435-5438.
55. P.T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G.M.O'Connor, T.J. Glynn, The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air, *Applied Surface Science*, 2004, Vol. 233, pp. 275-287.
56. P. Schaaf, Laser nitriding of metals, *Progress in materials science*, 2002, vol.47, pp. 1-161.
57. S. Zhu, Y.F. Lu, M.H. Hong, Laser ablation of solid substrates in a water-confined environment, *Applied physics letters*, 2001, Vol. 79, pp. 1396-1398.
58. S. G. Anderson, Optoelectronics Report, Review and forecast of laser markets Part 1 : Nondiode laser, *Laser Focus World*, 2000.
59. O. Van Overschelde, S. Dinu, G. Guisbiers, F. Monteverde, C. Nouvellon, M. Wautelet, Excimer laser ablation of thin titanium oxide films on glass, *Applied Surface Science*, 2006, Vol. 252, pp. 4722-4727.
60. D. Bauerle, *Traitement Laser et Chimie*, Springer, Berlin, 2000.

61. D. Basting, La technologie du Laser Excimer : sources laser, optique, systems et applications, Lambda Physik AG, 2001.
62. O. Van Overschelde, G. Guisbiers, F. Hamadi, A. Hemberg, R. Snyders, M. Wautelet, Alternative to classic annealing treatments for fractally patterned TiO₂ thin films, Journal of applied Physics, 2008, Vol. 104, pp. 1031061-1031068.
63. S. i. Kudryashov, V. d. Zvorykin, Microscale nanosecond laser-induced optical breakdown in water, Physical Review E, 2008, Vol. 78, pp. 36404-36410.
64. D. Kim, H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, Interferometric probing of rapid vaporization at a solid-liquid interface induced by pulsed-laser irradiation, International journal of Heat and Mass Transfer, 2001, Vol. 44, pp. 3843-3853.
65. S.I. Kudryashov, S.D. Allen, Submicrosecond dynamics of water explosive boiling and lift-off from laser-heated silicon surfaces, Journal Applied Physics, 2006, Vol. 100, pp. 104908-104910.
66. A. k. Nath, D. Hansdah, S. Roy, A. R. Choudhury, A study on laser drilling of thin steel sheet in air and underwater, Journal Applied Physics, 2010, Vol. 107, pp.123103-123409.
67. T. Lee, D. Jang, D. Ahn, D. Kim, Effect of liquid environment on laser-induced backside wet etching of fused silica, Journal Applied Physics, 2010, Vol. 107, pp. 33112-33118.
68. P.V. Kazakevich, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, G. Viau, Y. Soumare, F. Bozon-Verduraz, Laser-assisted shape selective fragmentation of nanoparticles, Applied Surface Science, 2007, Vol. 253, pp. 7831-7834.
69. P.V. Kazakevich, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, Laser induced synthesis of nanoparticles in liquids, Applied Surface Science, 2006, Vol. 252, pp. 4373-4380.